

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 552.6: 539.4.015

ГРНТИ 38.27.17: 53.49.05

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» От имени Руководителя организации _____/Матери А.И./ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 6 этапа Государственного контракта
№ П1154 от 03 июня 2010 г. и Дополнению от 25 августа 2010 г. № 1, Дополнению от
17 марта 2011 г. № 2

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.
Проект: Химическая и минеральная эволюция вещества внеземного происхождения (метеориты, лунный грунт) в космических и земных условиях
Руководитель проекта: _____/Гроховский Виктор Иосифович (подпись)

Екатеринбург

2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П1154 от 03 июня 2010 на выполнение
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат технических наук, _____
старший научный _____
сотрудник _____
подпись, дата

Гроховский В. И.

Исполнители темы:

кандидат физико- _____
математических наук, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Петрова Е. В.

кандидат физико- _____
математических наук, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Кадушников Р. М.

кандидат физико- _____
математических наук, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Семенкин В. А.

без ученой степени, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Семенищев В. С.

кандидат технических наук, _____
без ученого звания _____
подпись, дата

Карабаналов М. С.

без ученой степени, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Ларионов М. Ю.

без ученой степени, без _____
ученого звания _____
подпись, дата

Уймина К. А.

без ученой степени, без _____
ученого звания подпись, дата

Прокопович К. А.

без ученой степени, без _____
ученого звания подпись, дата

Яковлев Г. А.

Реферат

Отчет 90 с., 1 ч., 34 рис., 4 табл., 5 источн., 0 прил.

метеориты , структура , камасит , атаксит , тэнит ,
микроскопия , дифракция обратноотраженных электронов ,
мессбауэровская спектроскопия , экспедиция , металлодетектор

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 6 этапу Государственного контракта № П1154 "Химическая и минеральная эволюция вещества внеземного происхождения (метеориты, лунный грунт) в космических и земных условиях" (шифр "НК-605П") от 03 июня 2010 по направлению "Геохимия" в рамках мероприятия 1.2.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Получение новых фундаментальных знаний в области космохимии о строении и эволюции вещества внеземного происхождения в космических и земных условиях

Методы оптической и электронной микроскопии. Мессбауэровская спектроскопия. Метод EBSD. Полевые работы с металлоискателями.

ресурсы коллекций метеоритов РАН и Метеоритной экспедиции УрФУ;

растровый электронный микроскоп JSM 6490 с приставками EDS и

EBSD;

металлографические микроскопы (Neophot 32, Olympus GX-51) с устройствами для получения цифровых изображений SIMAGIS и анализатором изображений SIAMS 700;

прецизионный мессбауэровский спектрометр CM-2201 с высоким скоростным разрешением;

компьютерная техника

ГОСТ 7.32-2001.

Материалы теоретических и экспериментальных исследований (объем 2,5 п.л.), раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач и обеспечивающие возможность воспроизведения результатов проведенных исследований, включая:

- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;
- модели, методы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;
- рекомендации по использованию результатов поисковой научно-исследовательской работы при разработке научно-образовательных курсов.

Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

Копии 8 статей, опубликованных в зарубежных журналах с обязательной ссылкой на проведение поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА ПРЕДЫДУЩИХ ЭТАПАХ.	9
2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	13
2.1. Структурные превращения в метеоритном металле при воздействии земных условий.....	13
2.2. Поиск и сбор вещества внеземного происхождения в Магаданской области.	19
2.3. Определение ориентаций кристаллов в ПСО атакситов.....	22
2.3.1 Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Чинге методом EBSD	23
2.3.2. Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Cape of Good Hope методом EBSD	29
2.3.3. Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Iquique методом EBSD.....	34
3. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ....	39
4. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	41
4.1 Копии статей	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	90

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

УрФУ	Уральский федеральный университет
ФЦП	Федеральная целевая программа
РАН	Российская Академия Наук
EBSD	дифракция обратно-отраженных электронов
EDS	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
АМС	автоматическая межпланетная станция
ПСО	полоса селективного отражения
ППФ	прямая полюсная фигура
ОПФ	обратная полюсная фигура

ВВЕДЕНИЕ

Внеземное вещество, доступное для изучения в земных лабораториях, представлено в настоящее время метеоритами, лунным грунтом, грунтом с астероида Итокава и космической пылью, собранной в стратосфере, на высокогорных ледниках и в хвосте кометы миссией STARDUST. При этом метеориты остаются основным веществом внеземного происхождения, доступным исследователям, представляющим самые разные области знаний. Важным является тот факт, что металлические минералы присутствуют во всех разновидностях метеоритного вещества. Исследование метеоритного металла и сосуществующих с ним фаз, оценка их термической и ударной истории имеют большое значение для понимания процессов образования и эволюции вещества Солнечной системы. С другой стороны, изучение сплавов Fe(Ni, Co) внеземного происхождения, фосфидов, сульфидов и нитридов является важным для понимания механизмов образования различных структур при фазовых превращениях в промышленных сплавах.

Несмотря на многочисленные и многолетние исследования вещества метеоритов и образцов лунного грунта, применение современных методов исследования позволяет выявлять новые фундаментальные знания о структурной эволюции внеземного вещества в космических и земных условиях. В рамках выполняемой работы реализуется комплексный подход к решению задачи, заключающийся в анализе взаимосвязи трех основополагающих факторов (состав, структура и свойства) при изучении особенностей фазовых и структурных превращений в железосодержащих минералах внеземного происхождения. Объектами исследования данного проекта являются образцы вещества метеоритов из коллекции Музея внеземного вещества при УрФУ и коллекции Комитета РАН по метеоритам, а также металлические частицы лунного грунта, доставленные АМС серии «Луна». Комплексное исследование включает традиционные

(оптическая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая зондовая микроскопия) и оригинальные методы, такие как мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением, дифракция обратно-отраженных электронов EBSD, инструментированные ударные испытания и наноиндентирование.

При выполнении поисковых работ на шестом этапе выполнения данного государственного контракта на основании теоретических и экспериментальных исследований структурных особенностей в железных метеоритах Билибино, Алискерово, Чинге, Cape of Good Hope и Iquique получены новые знания о природе и эволюции минералов в космических и земных условиях.

1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА ПРЕДЫДУЩИХ ЭТАПАХ.

На предыдущих этапах выполнения Государственного контракта № П1154 "Химическая и минеральная эволюция вещества внеземного происхождения (метеориты, лунный грунт) в космических и земных условиях" (шифр "НК-605П") проведены комплексные теоретические и экспериментальные исследования (мессбауэровская спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, EBSD, моделирование). Объектами исследования являлись образцы вещества метеоритов из коллекции Музея внеземного вещества при УрФУ и коллекции Комитета РАН по метеоритам, а также металлические частицы лунного грунта, доставленные АМС серии «Луна». Основными научными результатами выполнения работы по этим этапам являются:

- Проведенное исследование различными физическими методами рабдита и шрейберзита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь, показывает отличие параметров кристаллической ячейки, температуры Кюри и мессбауэровских параметров двух

- Выявлены отличия параметров сверхтонкой структуры для троилита из метеоритов различной природы и предыстории методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Показано, что особенность структуры кристаллов троилита такова, что при аппроксимации его секстетов в мессбауэровских спектрах необходимо варьировать угол между градиентом электрического поля на ядре и направлением магнитного поля на ядре.
- Впервые путем кинетического микроиндентирования определены численные значения механических характеристик основных фазовых и структурных составляющих каменных и железных метеоритов. Впервые получены численные значения механических характеристик при ударном нагружении образцов из вещества метеоритов различных типов. Показано, что значения ударной вязкости при комнатной температуре и температуре жидкого азота, доля работы распространения трещины, прочность на изгиб определяются как макро-, так и микроструктурой метеоритного вещества. Установлено, что наибольшей ударной вязкостью среди исследованного вещества метеоритов обладают атакситы с субмикроскопической структурой (метеорит Чинге).

- Установлено, что значительное влияние на трещиностойкость оказывает наличие выделений фосфидов и сульфидов по границам макрозерен (метеорит Сихотэ-Алинь). В этом случае на разрушение необходимо затратить энергии даже на порядок меньше, чем для разрушения каменного метеорита. Этим же фактом можно объяснить обогащение по фосфору и сере лунных металлических частиц метеоритного происхождения по сравнению с железными метеоритами, достигшими Земли.
- В образце самой крупной металлической частице лунного грунта, сформировавшейся при ударном переплаве метеоритного вещества, обнаружено обилие примесных фаз различной морфологии, среди которых можно выделить шесть морфотипов сульфидов. Предложена модель, объясняющая последовательность формирования примесных фаз при кристаллизации образца.
- Методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии определены фазовый состав продуктов биокоррозии и структурных зон в окружении сульфидов, а также природа сосуществующих конкреций. Предложена модель формирования структуры металлической части метеорита Дронино и установлена природа зон селективного отражения в макроструктуре. Модель предполагает импульсный нагрев метеорита с исходной октаэдрической структурой с последующей реализацией мартенситного превращения при охлаждении и диффузионным распадом его продуктов.
- Комплексом микроскопических методов (оптическая и растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ) выявлены особенности структуры металлических зерен в бенкуббините Ишеево СН/СВ.

Впервые в этом углистом хондрите обнаружен кристалл осборнита TiN значительных размеров. Предложена модель влияния серы на формирование ретроградного распределения основных химических элементов в металлических зернах бенкуббинита Ишеево, основанная на реакции типа «внутреннего окисления» металла.

- В результате работы полевого отряда Метеоритной экспедиции УрФУ, состоящего из молодых исполнителей данного проекта, в Касимовском районе Рязанской области найдено 2 фрагмента аномального метеорита Дронино, обогащенного сульфидами и продуктами коррозии в земных условиях. Общий вес найденного вещества 12,8 кг.
- По данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением и полнопрофильного анализа линий рентгеновской дифракции получены оценки температур катионного упорядочения в оливинах палласитов Омолон и Сеймчан. Показано, что оценка температур катионного упорядочения по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением при $T = 90$ К является более реалистичной.
- Впервые комплексом микроскопических методов (оптическая и растровая электронная микроскопия с EDS и EBSD) идентифицированы крупные пластинчатые выделения роалдита $(Fe,Ni)_4N$ в грубом октаэдрите Сихотэ-Алинь. Установлено, что выделения роалдита из камасита произошло уже после того, как сформировались кристаллы рабдита, то есть при температурах ниже $300^{\circ}C$.

Выявленные закономерности и особенности строения сульфидов, фосфидов и нитридов в метеоритах различных типов и металлических

частиц лунного грунта носят междисциплинарный фундаментальный характер.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Структурные превращения в метеоритном металле при воздействии земных условий

В железных метеоритах основными металлическими фазами являются камасит $\alpha\text{-Fe(Ni)}$ и тэнит $\gamma\text{-Fe(Ni)}$. В основном они представляют собой крупные кристаллы, чей химический состав и структура определяются максимально возможной степенью равновесия в системе Fe-Ni, достигаемой в космических условиях. Однако под воздействием факторов окружающей среды, например земной атмосферы, микроорганизмов, воды, равновесие нарушается, и в метеоритном металле начинаются структурные превращения.

В настоящей работе на примере метеоритов Билибино и Алискерово, упавших на территории современной Магаданской области, рассмотрена диффузионно-индуцированная рекристаллизация в метеоритном веществе, инициированная воздействием земных условий. Метеорит Алискерово был обнаружен при производстве горных работ. Предполагается, что изначально метеорит лежал на контакте рыхлых отложений с коренными породами на глубине 7-8 метров от поверхности [1]. Метеорит Билибино был найден под толщей аллювиальных отложений мощностью 14-17 м [2]. Ориентировочное время его падения на земную поверхность составляет не менее 300 тыс. лет.

Фрагменты обоих метеоритов были исследованы с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и растрового электронного микроскопа ZEISS SIGMA VP. Измерение локального

химического состава было проведено методом EDS при помощи детектора X-Max и программного обеспечения INCA Oxford Instruments.

Метеорит Билибино относится к группе ПВ. Примерно 80% поверхности его шлифа рекристаллизовано (рисунок 1). На поверхности образца были замечены следы остановок прежних границ. Эти области характеризуются повышенной травимостью (рисунки 2 и 3).



Рисунок 1 – Рекристаллизованные области при малом увеличении в метеорите Билибино

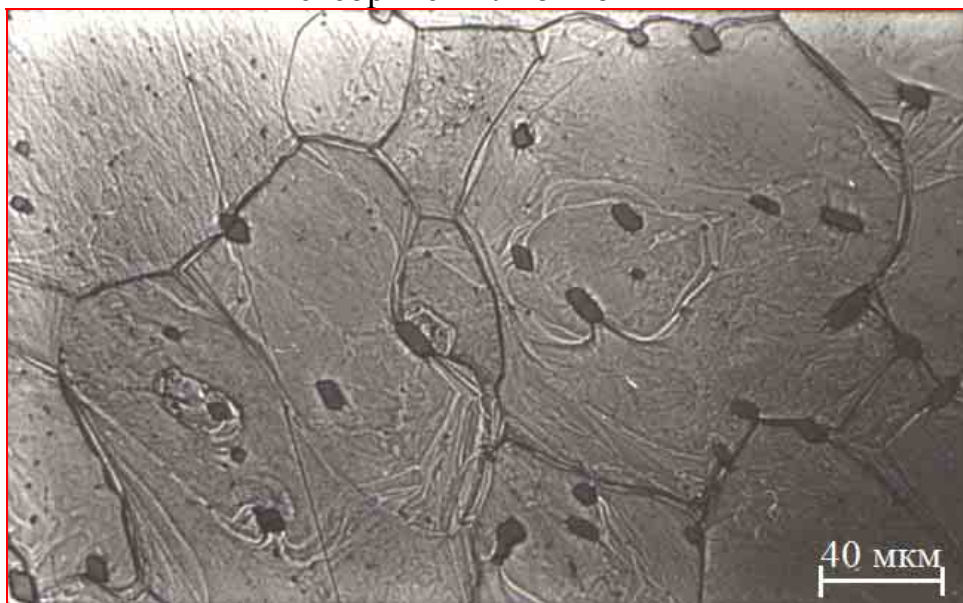


Рисунок 2 – Рекристаллизованный участок в метеорите Билибино. Видны следы остановок прежних границ

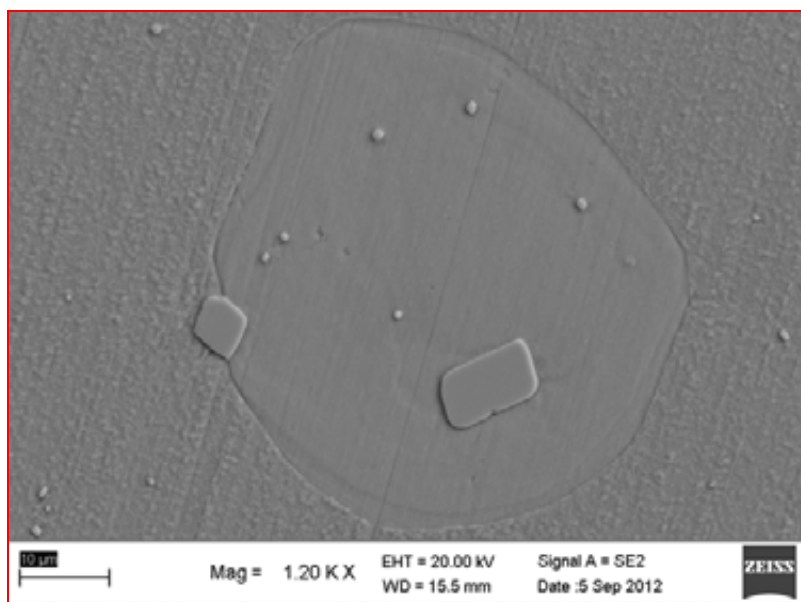


Рисунок 3 – Электронное изображение фрагмента метеорита Билибино. Повышенная травимость наблюдается по периметру рекристаллизованного зерна

В метеорите Билибино замечено, что вблизи фосфидов фронт реакции выгибается (рисунок 4). Помимо ромбовидных фосфидных включений, рассеянных по всей поверхности шлифа, наблюдаются более крупные включения прямоугольной формы с содержанием фосфора примерно 15 весовых %. Эти крупные включения проходят как через рекристаллизованные области, так и через исходную фазу (рисунок 5).

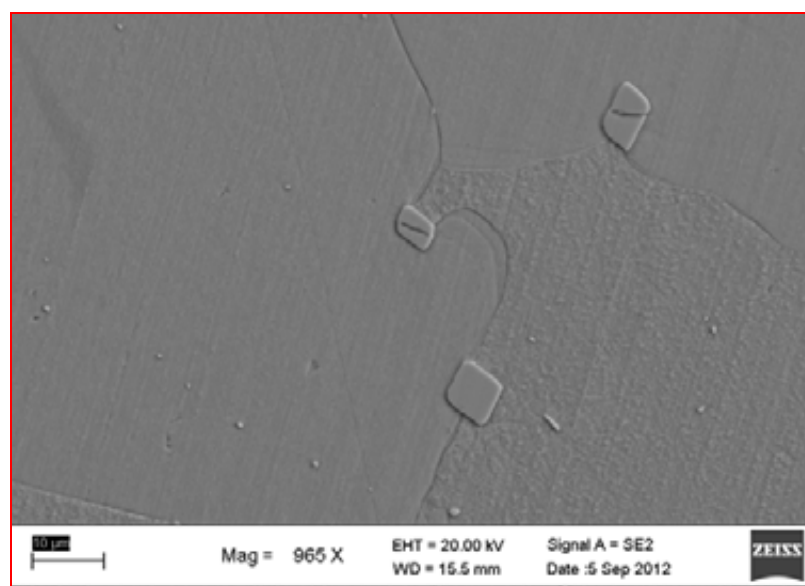


Рисунок 4 - Электронное изображение фрагмента метеорита Билибино. Изгиб фронта реакции рекристаллизации вблизи фосфида. Рекристаллизованный участок расположен слева

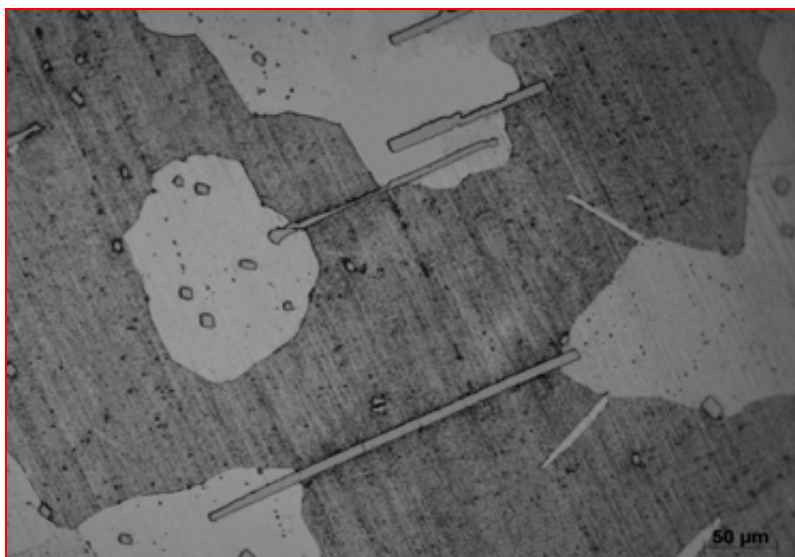


Рисунок 5 - Участок метеорита Билибино с незавершенной реакцией рекристаллизации камасита и включениями фосфидов различной морфологии

В метеорите Алискерово рекристаллизовано примерно 4% поверхности шлифа. В районе межфазных границ камасита с массивными фосфидами наблюдаются области зарождения новой большеугловой границы (рисунки 6-9). По всей видимости, движение границ было пульсирующим, т.к. имеются различные концентрические кольца роста, образованные положениями прежних границ.



Рисунок 6 - Области зарождения рекристаллизованных участков в метеорите Алискерово

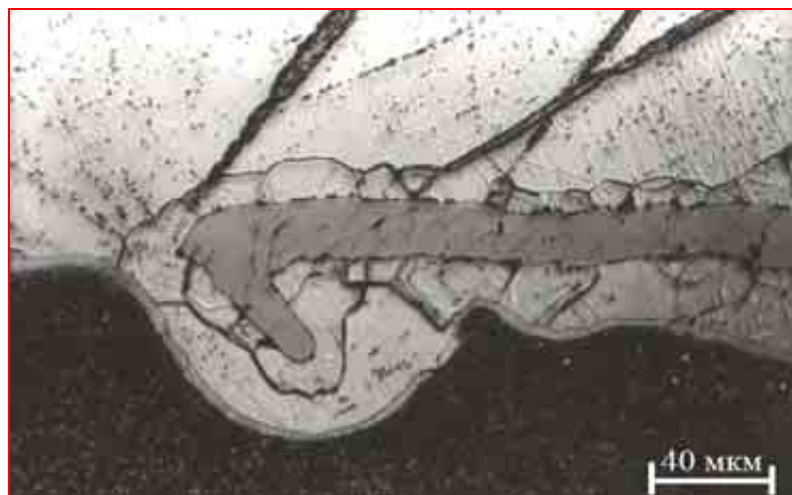


Рисунок 7 - Области зарождения рекристаллизованных участков на границе фосфида и камасита в метеорите Алискерово



Рисунок 8 - Метеорит Алискерово. Внутри областей зарождения рекристаллизованных участков различимы следы остановок прежних границ.

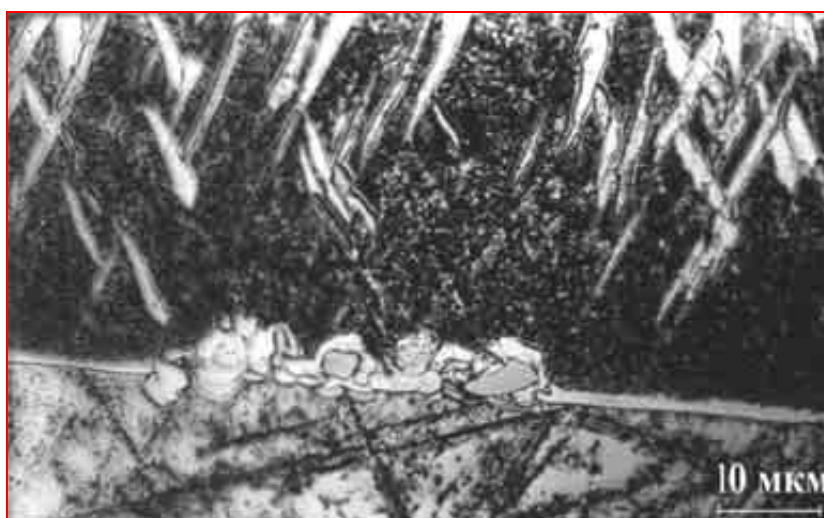


Рисунок 9 - Зарождение зерен на границе плессита и камасита в метеорите Алискерово

Наблюдаемые структурные изменения в виде рекристаллизации можно объяснить диффузионно-индуцированной миграцией границ зерен (ДИМГЗ). Считается, что в системе Fe–Ni при температуре ниже 350°C в силу малых значений объёмной диффузии структурные изменения невозможны. Но в рассматриваемых случаях по межфазным границам металл–фосфид длительное время диффундировали окислительные ионы, что привело к зарождению новых большеугловых границ в монокристаллической матрице на стадии, предшествующей низкотемпературной коррозии (возможно имеет место зернограничный эффект Киркендалла). Зернограничная диффузия в мигрирующих границах играет в этом процессе решающую роль. Скорость такой диффузии на несколько порядков величины больше скорости объёмной диффузии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые структурные реакции являются способом достижения равновесия в системе Fe–Ni при низких гомологических температурах.

При эффекте Киркендалла нескомпенсированные диффузионные потоки по разные стороны границы являются причиной возникновения разности концентраций вакансий [3]. Из-за разности потоков по одну сторону образуется больше вакансий, чем по другую. Соответственно граница скачком продвигается в направлении, содержащем большее число вакансий. ДИМГЗ приводит к выделению субмикроскопических выделений кислородсодержащих фаз, что обуславливает повышенную травимость продуктов реакции.

Стоит отметить, что структурные превращения на мигрирующих границах, подобные имеющим место в Билибино и Алискерово, ранее были описаны в каменном метеорите Richardton (H5) [4]. Они наблюдались вблизи межфазной границы металл/силикат и проявлялись в виде незавершенной реакции прерывистого (ячеистого) распада камасита и тэнита (рисунок 10). Эти превращения объяснялись повторным нагревом холоднодеформированного вещества.

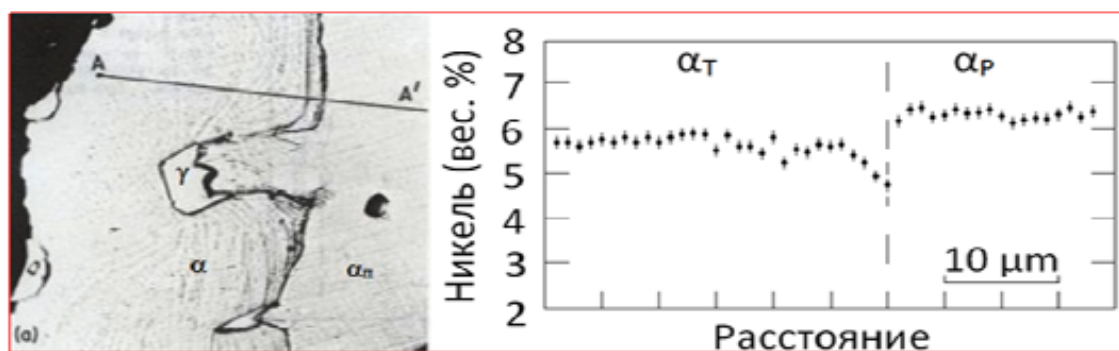


Рисунок 10 – Мигрирующие границы и изменение доли никеля по линии AA' в метеорите Richardtone H5

Обнаружение незавершенных реакций в железных метеоритах, длительное время находившихся в земных условиях, позволило выявить новый тип структурных изменений, играющих существенную роль в преобразовании метеоритного металла на Земле.

2.2. Поиск и сбор вещества внеземного происхождения в Магаданской области.

Устойчивый научный интерес к метеоритам, как основному доступному веществу внеземного происхождения, сохраняется у исследователей, работающих в самых разных областях знаний. Решаемые при этом проблемы планетологии и астероидной опасности, вопросы поисков следов биологической жизни и мониторинга вещества в Солнечной системе, находки лунных и марсианских метеоритов, выявление минеральных составляющих протопланетного облака и др. могут существенно дополнить результаты космических миссий. Планомерное получение метеоритного вещества на Земле возможно только при проведении экспедиционных работ. Благодаря государственному контракту была выполнена работа по поиску и сбору вещества внеземного происхождения МЕТЕОРИТНОЙ ЭКСПЕДИЦИИ УРФУ. В настоящее время это единственная в России студенческая метеоритная экспедиция, поддерживаемая госбюджетом. Прошедшие полевые сезоны работы

экспедиции позволили привлечь к работе с веществом внеземного происхождения новых исследователей, как среди студентов, так и среди сотрудников университета. В программу работ на 2012 г. были включены полевые работы в районе рассеяния метеоритного дождя Сеймчан (Магаданской области).

Метеорит Сеймчан (палласит) относится к редкому классу железокаменных метеоритов. Первые его находки принято датировать 1967 г. Фрагменты метеорита были обнаружены при геологических работах на притоке р. Ясачной (Магаданская область, 63°39' N, 150°09' E.). В Комитет по метеоритам был послан небольшой кусок (5 г) по которому было установлено его метеоритное происхождение, и метеорит Сеймчан был ошибочно классифицирован как железный метеорит. В 2004 г. на ручье возобновился процесс поиска метеоритов благодаря усилиям исследователей из Санкт-Петербурга и Москвы. Благодаря поступлению новых образцов метеорит Сеймчан был классифицирован как железокаменный (палласит)

Во время работы в 2012 г. полевым отрядом Метеоритной экспедиции УРФУ были обследованы 10 км² поверхности вдоль притока реки Ясачной, а также других мелких ручьев. В шурфах на границе аллювия и коренных пород было найдено большое количество образцов общей массой 88 кг. Фрагменты метеорита были найдены в руслах ручьев на глубине 1,5-2 м (рис. 1). В результате визуального поиска на склонах был обнаружен крупный фрагмент метеорита весом 77 кг. Карта поисков, проведенных на притоке р. Ясачной в 2012 году, приведена на рис. 2.



Рисунок 11. Фрагмент метеорита Сеймчан весом 10 кг.

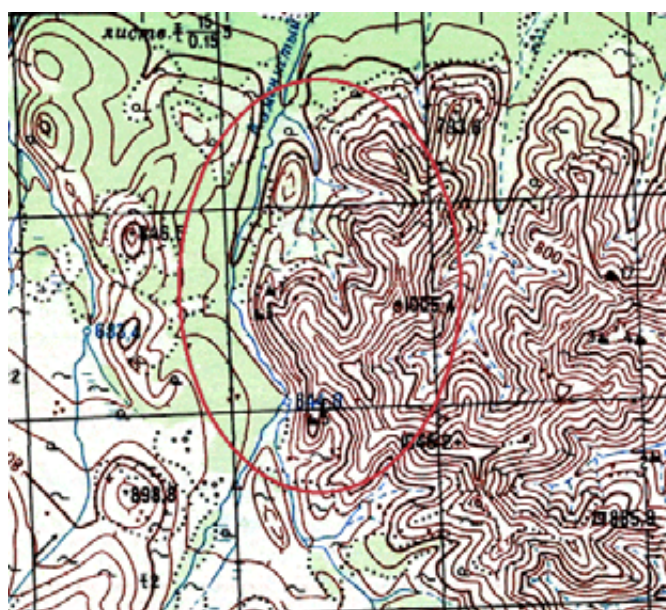


Рисунок 12. Карта поисков на притоке р. Ясачной в 2012 г. (квадрат сетки 2 км).

Приборный поиск образцов метеоритов под слоем песчано-галечных отложений ручьев осуществлялся с использованием современных металлодетекторов: MINELAB Explorer SE и Pulse Star II Pro. Наличие в комплекте обоих приборов набора сменных чувствительных катушек разного размера позволяло осуществлять поиск в различных условиях рельефа. Область приборного поиска включала в себя русло ручьев, а также склоны их бортов. К исследовательской поисковой работе в полевых условиях привлечены студенты и сотрудники Уральского федерального университета (таблица 1).

Состав Метеоритной экспедиции УрФУ 2012 г.

№	ФИО	Должность
1	Ларионов Михаил Юрьевич	Руководитель полевого отряда, сотрудник УрФУ
2	Денисов Константин Сергеевич	Поисковик, студент УрФУ
3	Журавлёва Марина Леонидовна	Поисковик, сотрудник УрФУ
4	Аверюшкина Татьяна Евгеньевна	Поисковик, сотрудник УрФУ
5	Пантелеев Денис Вячеславович	Поисковик, сотрудник УрФУ
6	Волошин Егор Андреевич	Поисковик, сотрудник УрФУ
7	Сарин Тимур Айратович	Поисковик, студент УрФУ
8	Ищенко Алексей Владимирович	Поисковик, сотрудник УрФУ
9	Смирнов Сергей Юрьевич	Поисковик, сотрудник УрФУ

2.3. Определение ориентаций кристаллов в ПСО атакситов

Определение кристаллографических ориентировок в работе производилось в локальных участках полос селективного отражения (ПСО) 5 атакситов с помощью РЭМ JEOL JSM-6490LV с приставкой для реализации методов ДОЭ (EBSD) и EDX. Съёмка образцов проводилась при напряжении $U=20$ кВ, токе $I=50$ мкА, диаметром зонда 50 нм. Параметры решетки для идентификации фаз: $a_{ГЦК}=0,366$ нм, $a_{ОЦК}=0,287$ нм. Ввиду малого отличия параметров решетки тэнита и тетратэнита они были объединены при анализе.

Полученные ориентации кристаллов ГЦК и ОЦК фаз описывались с помощью программы CarIne Crystallography 3.1, позволяющей моделировать кристаллическую структуру и строить стереографические проекции. Для выявления ОС по ППФ, полученным методом ДОЭ, была разработана методика, заключающаяся в разделении экспериментальной ППФ на суперпозицию ориентировок с помощью программы CarIne

Crystallography 3.1, и установлению ОС через наложение сетки Вульфа или расчет матриц, как суперпозиции векторов Ox , Oy и Oz для данной ориентации кристалла.

2.3.1 Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Чинге методом EBSD

Для определения зависимости ориентации фаз, исследовались три области ПСО образца «Чинге 2»: область «А», область «Б» и участок, включающий крупное зерно камасита в области «Б» (рисунок 13).

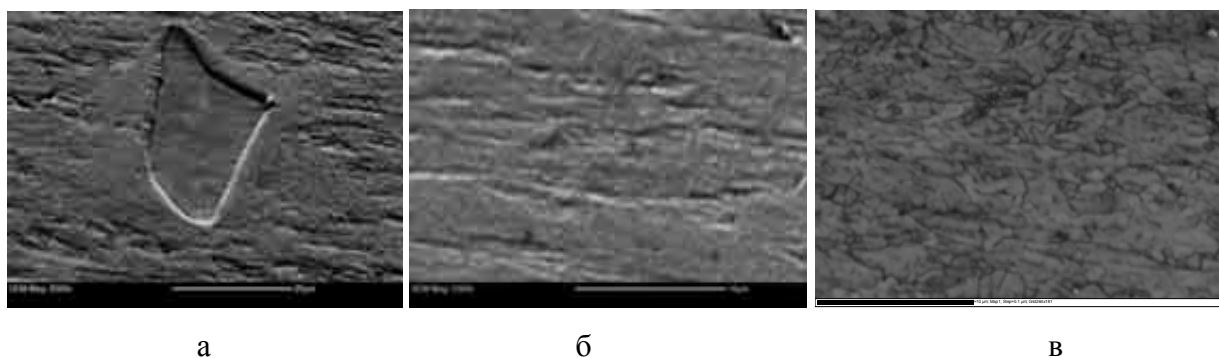


Рисунок 13 - SEM и FSD изображения областей исследования ПСО «Чинге 2»: а – зерно в области «Б», б – область «Б» вблизи границы, в – область «А» вблизи границы.

Карта фазового контраста демонстрирует, что ГЦК-фаза (тэнит) является высокодисперсной, разориентированной и располагается по границам субзерен ОЦК-фазы (рисунок 14). Кроме того, тэнит (тетртатэнит) находится в виде каймы вокруг зародышей балок камасита. Фазовый анализ трех областей показал, что ГЦК фаза встречается на 5-20% сканируемой площади, остальное занимает ОЦК фаза. Число нераспознанных точек зависит от рельефности поверхности и достигает 23%.

Исследуя область, включающую границу между Областями «А» и «Б» ПСО, было отмечено, что граница ярко проявляется в контрасте ориентировки ОЦК-фазы (рисунок 15) и не является ровной линией при наблюдении в микродиапазоне – она имеет выступы и следы взаимного

проникновения кристаллов противоположной ориентации в приграничную область (рисунок 15).

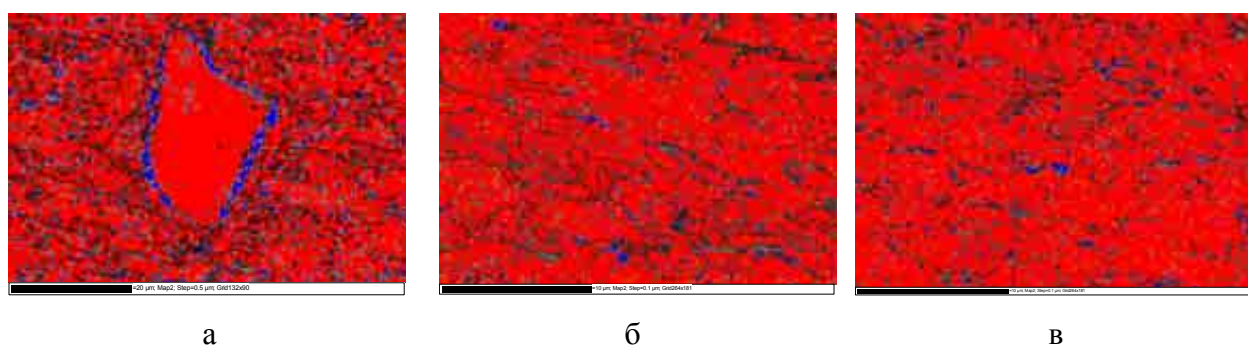


Рисунок 14 – Карта распределения фаз в трех областях образца «Чинге 2»: а – Область Б: ОЦК – 71,5%, ГЦК – 8,53%, б – Область Б: ОЦК – 74,1%, ГЦК – 2,62%, в – Область А: ОЦК – 79,6%, ГЦК – 5,02%.

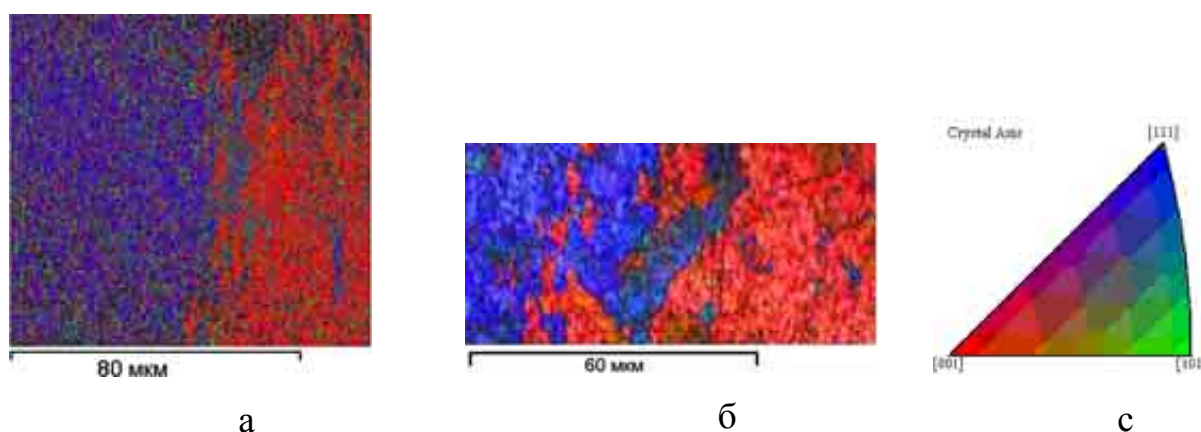


Рисунок 15 – Пример ориентационной картины ОЦК-фазы: а - изображение 100×85 мкм, разрешение 512 точек (шаг 0,05 мкм), б – изображение 80×40 мкм, разрешение 256 точек (шаг 0,1 мкм), с – стереографический треугольник для ориентационной карты

Карта ориентации фаз была представлена в виде ППФ. При анализе ППФ ОЦК-фазы в области «А» выявлено 4 ориентировки кристаллов: одна преимущественная, одна значительно уступающая по интенсивности и еще две ориентировки, едва обнаружимых на экспериментальных ППФ. Однако ряд полюсов на ППФ остаются размытыми, и ориентировки, близкие к уже выявленным, могут быть обнаружены.

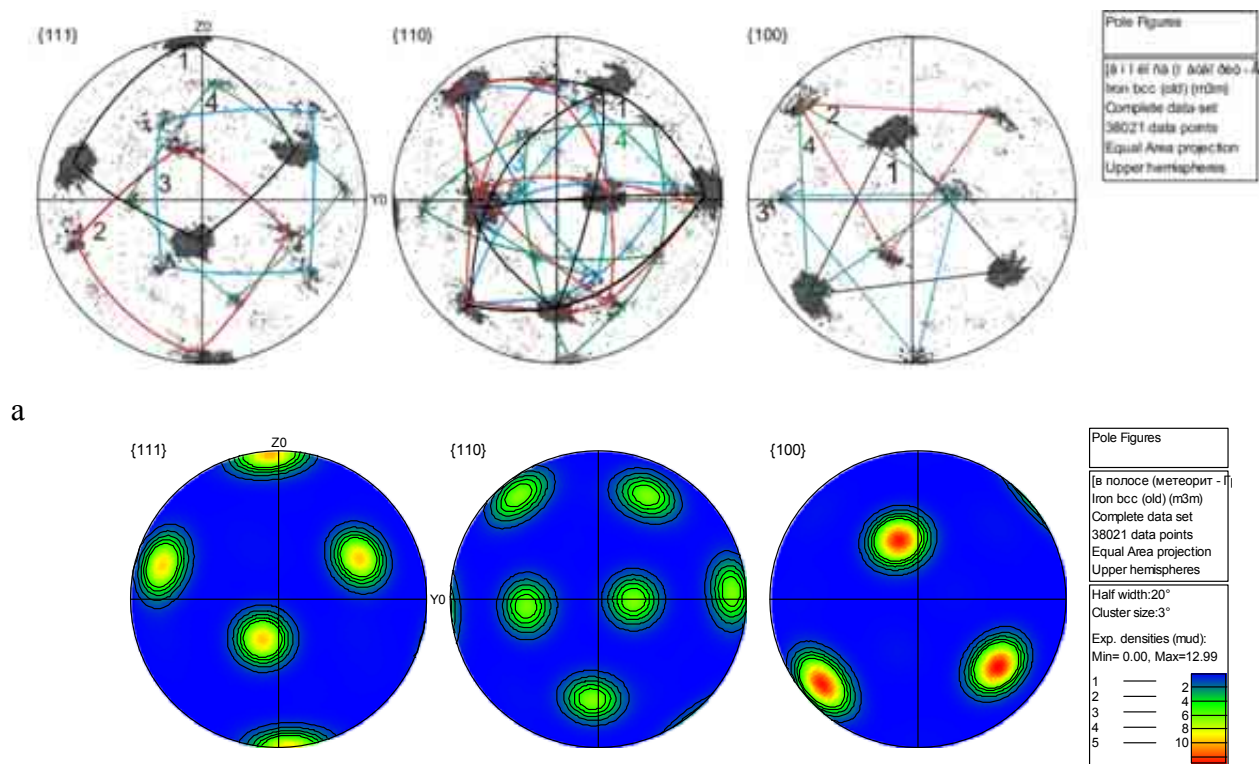
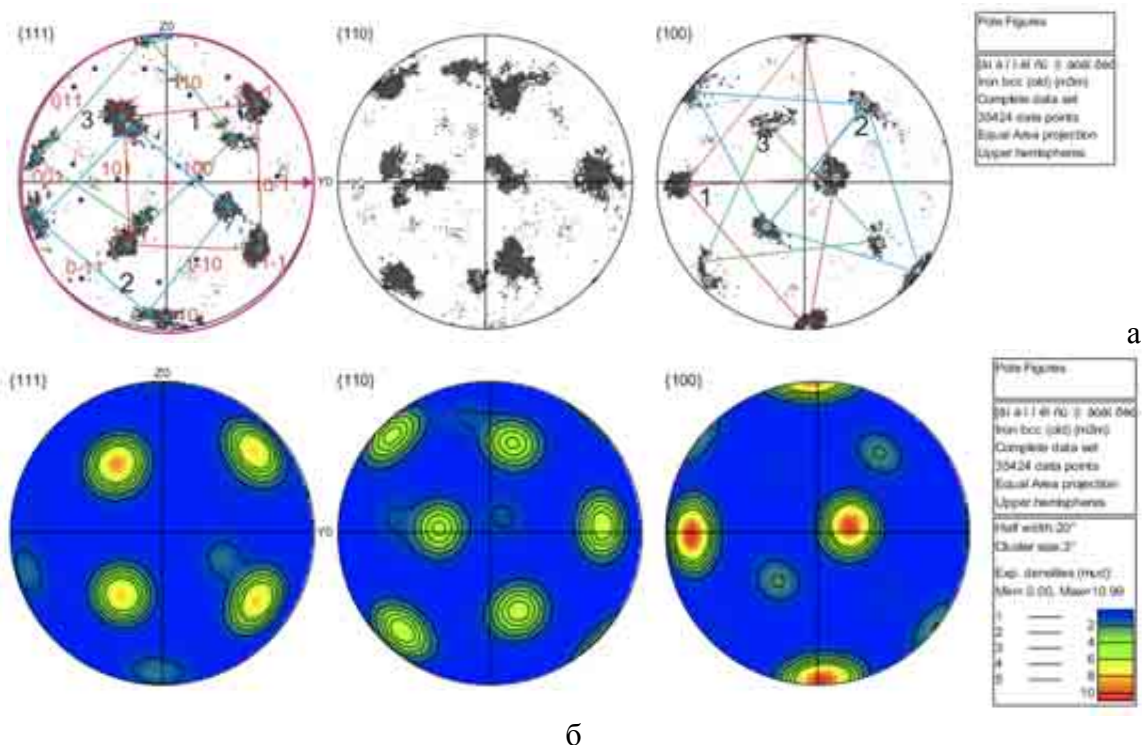


Рисунок 16 – Распознавание суперпозиции ориентировок на экспериментальной ППФ в области «А»: а – экспериментальная ППФ, на которой показана суперпозиция 4 ориентировок, б – ППФ с учетом интенсивности полюсов. Видно, что преобладает в 10 раз и более одна ориентировка – ориентировка 1.

Области «Б» выделено 3 ориентировки ОЦК фазы. При этом полюса для ориентировок 1,2,3 области «А» при наложении совпадают с полюсами для ориентировок 1,2,3 «Б» с точностью 1-8°. Сдвиг ориентировок, если присутствует, параллельный. Однако область «Б» за счет небольшого сдвига позволяет выделить также симметричные ориентации для 1 и 2 «Б» (рисунок 17). Две симметричные 1 и 2 ориентировки ОЦК фазы в области «Б» не имеют аналогов в области «А», однако они возможны, т.к. все ориентировки «сдвинуты» в сторону, где находятся «недостающие» полюса. Таким образом, при рассмотрении экспериментальных ППФ наблюдается их сдвиг на 8° (вправо вниз), в остальном же набор ориентировок остается неизменным. Можно сказать, что имеет место один пакет ориентаций во всем метеорите, имеющий небольшой сдвиг в различных ПСО.



б

Рисунок 17 – ППФ для ориентировок ОЦК фазы в области «Б»: а – экспериментальные ППФ с наложением карты суперпозиции трех ориентировок, б – ППФ с разбиением полюсов по интенсивности. Видны две ориентировки, одна из которых явно преимущественная.

Преимущественные ориентировки для областей «А» и «Б» не совпадают. В наборе из 3 ориентировок в области «Б» выделяется одна главная, одна второстепенная и слабо представленные ориентировки. Анализ области «Б», включающей зерно камасита, продемонстрировал набор тех же трех ориентировок (рисунок 18). Они видны и при учете интенсивности полюсов. Однако наиболее интенсивная ориентировка – 1 «Б» более чем в 2 раза превосходит по интенсивности вторую, соответствующую 1 «А» или 3 «Б».

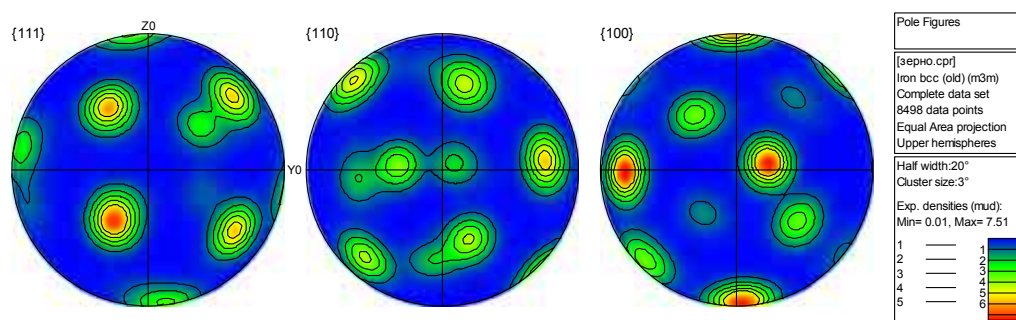


Рисунок 18 – ППФ для области «Б» с включением зародыша балки камасита.

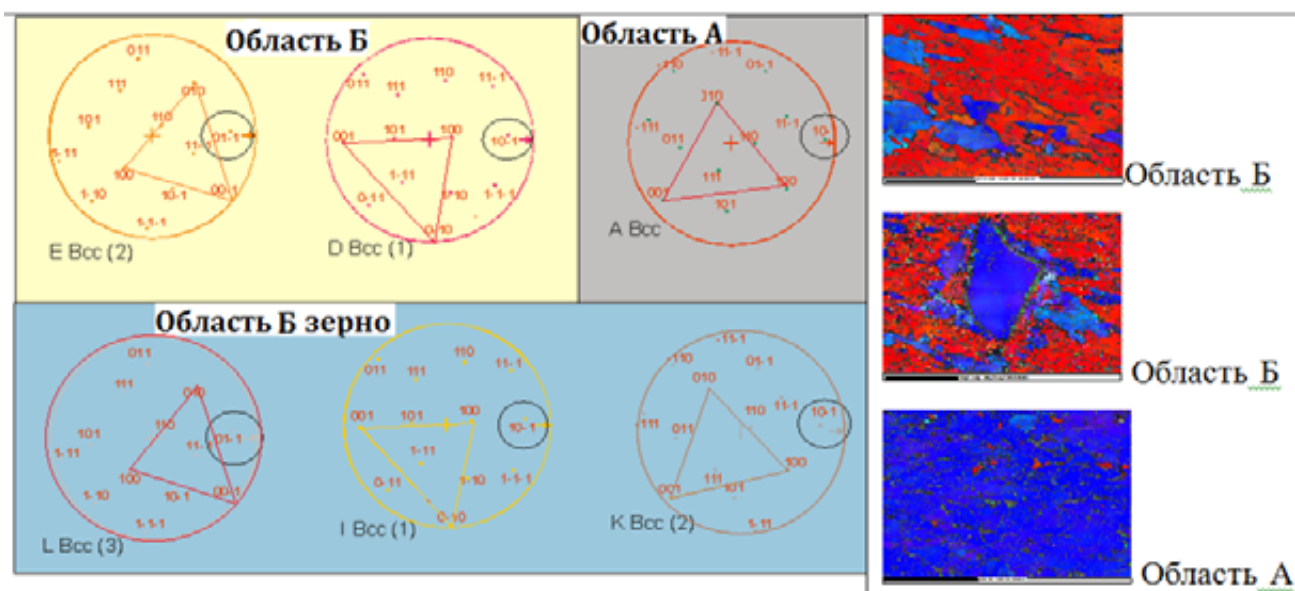
Было обнаружено, что тэнит во всех трех областях по границам ОЦК-фазы имеет одну преимущественную ориентировку, обозначенную «С» (Таблица 1), совпадающую с родительским тэнитом, окаймляющим зерно камасита (рисунок 14а).

Таблица 2

Преимущественные ориентации ОЦК- и ГЦК-фаз в железном метеорите Чинге IVB

Минерал	Область А	Область Б		Область Б (зерно)		
ОЦК-фаза	1А	1Б	2Б	1Б	2Б	1А
ГЦК-фаза	С	С		С		

Анализируя наиболее интенсивные ориентировки в ПСО «А» и «Б» были сделаны следующие выводы по сопоставлению кристаллографических ориентаций (рисунок 19). В области «А» ОЦК-фаза образуется из тэнита в ориентировке 1 «А», при этом выполняется соотношение Курдюмова-Закса (К-3): $\{110\}_{\text{ОЦК}} \parallel \{111\}_{\text{ГЦК}}$ и $\langle 111 \rangle_{\text{ОЦК}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{ГЦК}}$, в нашем случае $\langle 101 \rangle_{1\text{А}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{С}}$. В области «Б» найдено две ориентировки камасита 1«Б», «2»Б, отличные от 1«А». ОЦК-фаза в области «Б» в основном имеет ориентировку 1«Б», для которой с тэнитом «С» выполняется соотношение К-3 с направлениями: $\langle 101 \rangle_{1\text{Б}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{С}}$. Для второй ориентации ОЦК-фазы 2«Б» выполняется соотношение К-3 с направлениями $\langle 101 \rangle_{2\text{Б}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{С}}$. Кроме того между двумя ориентировками камасита 1«Б» и 2«Б» существует следующее ориентационное соотношение $\{111\}_{1\text{Б}} \parallel \{111\}_{2\text{Б}}$. Ориентировки камасита в области А и в области Б соотносятся следующим образом: $\langle 110 \rangle_{1\text{А}} \parallel \langle 100 \rangle_{1\text{Б}}$ и $\langle 110 \rangle_{1\text{А}} \parallel \langle 001 \rangle_{2\text{Б}}$. Зародыш балки камасита в области «Б» имеет такую же ориентировку, как и камасит в области «А».



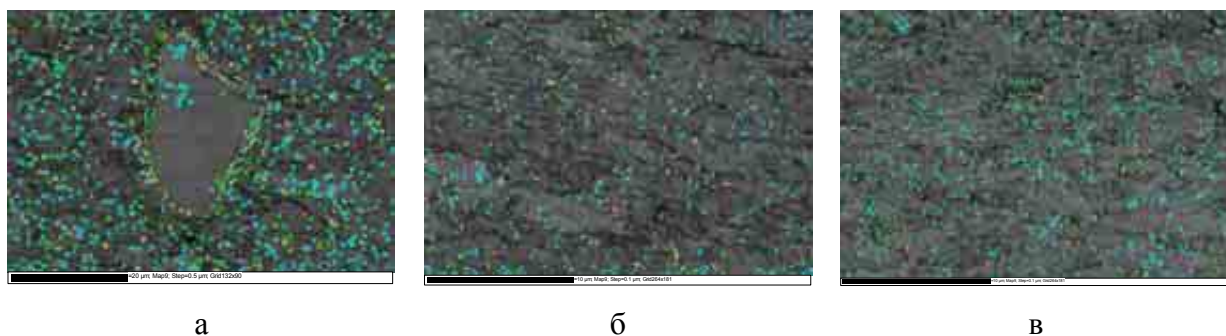
а

б

Рисунок 19 - Выявление пакетной структуры ОЦК фазы в Области «А» и области «Б»: а – анализ ориентировок ОЦК-фазы, б – карты ориентации ОЦК-фазы.

Подводя итог измерения, можно отметить, что выявлена общая ось вращения кристаллов вокруг направления, соответствующего $\langle 111 \rangle_{\text{ГЦК}}$ (рисунок 7а). В процессе превращения $\gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma_{\text{ост}} \rightarrow \alpha + \gamma + \gamma_{\text{ост}}$ образуются три ориентировки камасита 1А, 1Б и 2Б, но в разных полосах селективного отражения преобладают различные ориентировки: в области А - 1А, а в области Б – 1Б и 2Б (таблица 2).

Выполнение ОС К-3 для ОЦК и ГЦК фаз плессите «Чинге 2» демонстрируется программой Channel 5 (рисунок 20).



а

б

в

Рисунок 20 – Выполнение соотношения Курдюмова-Закса для атаксита Чинге: а - вне ПСО, б – вне ПСО, в – в ПСО. Голубым обозначен угол разориентации между ОЦК и ГЦК кристаллами 5 - 10°, желтым >10°, зеленым <5°. Для большинства кристаллов ГЦК выполняется ОС К-3 с точностью до 10°.

При точном расчете получены следующие значения отклонения от ОС К-3 для преимущественных ориентировок ОЦК фазы.

Область «Б» - ориентация 1Б

ГЦК	→	ОЦК
(1-11)	7,85°	(1-10)
[10-1]	4,69°	[11-1]

Область «Б» - ориентация 2Б

ГЦК	→	ОЦК
(1-11)	5,43 °	(10-1)
[110]	8,10 °	[111]

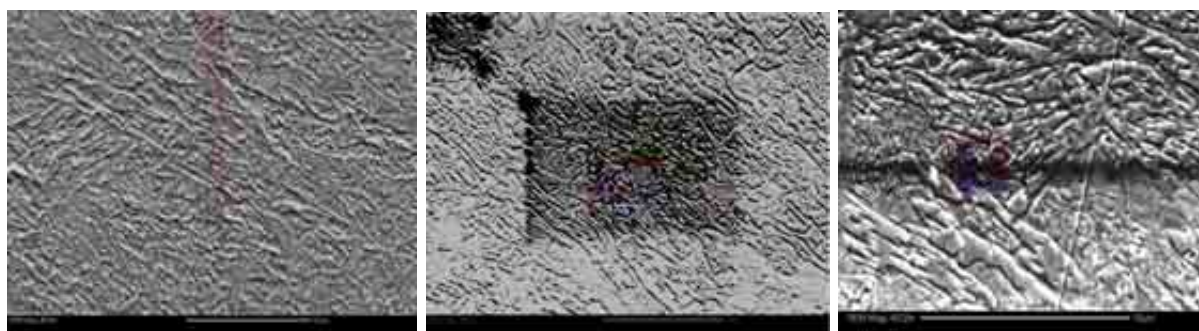
Область «А» - ориентация 1А

ГЦК	→	ОЦК
(1-1-1)	3,63 °	(10-1)
[111]	7,65 °	[011]

2.3.2. Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Cape of Good Hope методом EBSD

Метеорит Cape of Good Hope с макро ПСО характеризуется тем, что ПСО типа «А» (блестящие) и ПСО типа «Б» (матовые) занимают по площади равные участки – 50х50%. Также характерно, что метеорит носит следы сильной деформации в космических условиях. Его травленная поверхность на воздухе быстро окисляется, и поверхность мутнеет.

Было исследовано несколько участков на границе ПСО (рисунок 21). При этом было выделено три основные ориентации ОЦК-кристаллов – синяя, фиолетовая и красная (рисунок 22).



а

б

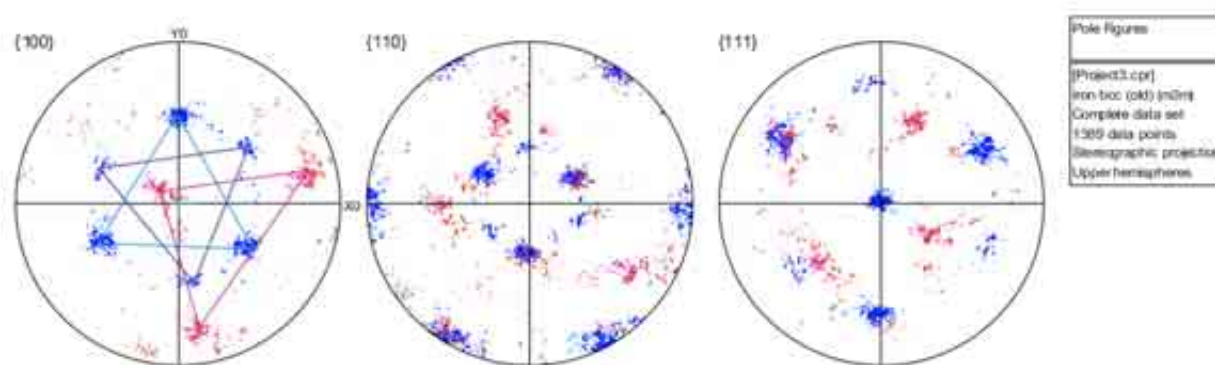
в

Рисунок 21 – Области сканирования метеорита Care of Good Hope: а – через границу ПСО, б – на границе ПСО, в – в участке пlessита между направленными участками. Области при данном увеличении не демонстрируют отличия в направленности структуры.

Карта ориентации ОЦК фазы демонстрирует, что граница ПСО прослеживается в контрасте синей и красной ориентировок (рисунок 22). ППФ ориентаций кристаллов ОЦК-фазы в различных участках сканирования представлены на рисунке 23.



Рисунок 22 – Карта ориентации ОЦК-фазы, демонстрирующая граничную область ПСО. Демонстрируется контраст между красной и синей ориентациями кристаллов.



а

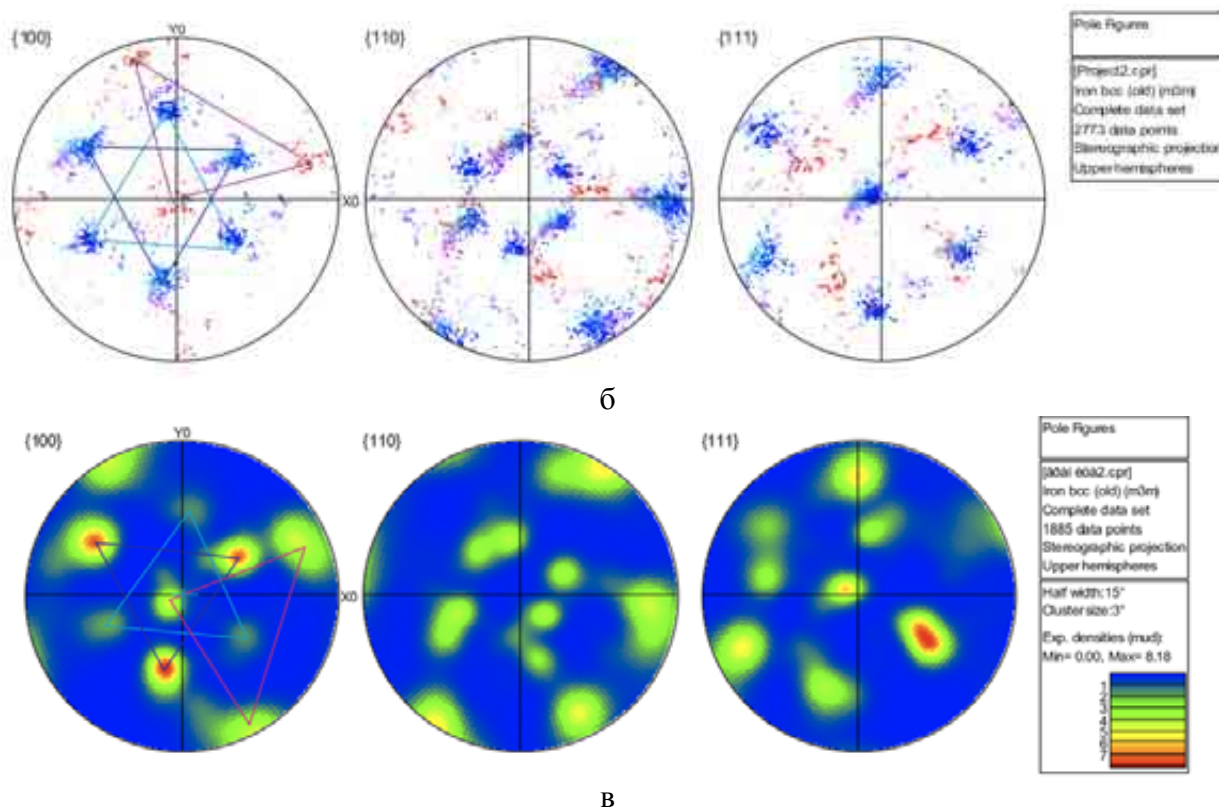


Рисунок 23 – ППФ для ОЦК-фазы метеорита Cape of Good Hope: а, б – экспериментальные ППФ для областей «А» и «Б» ПСО, в – ППФ для области «Б» с выделением интенсивных полюсов. Видна небольшая разориентировка

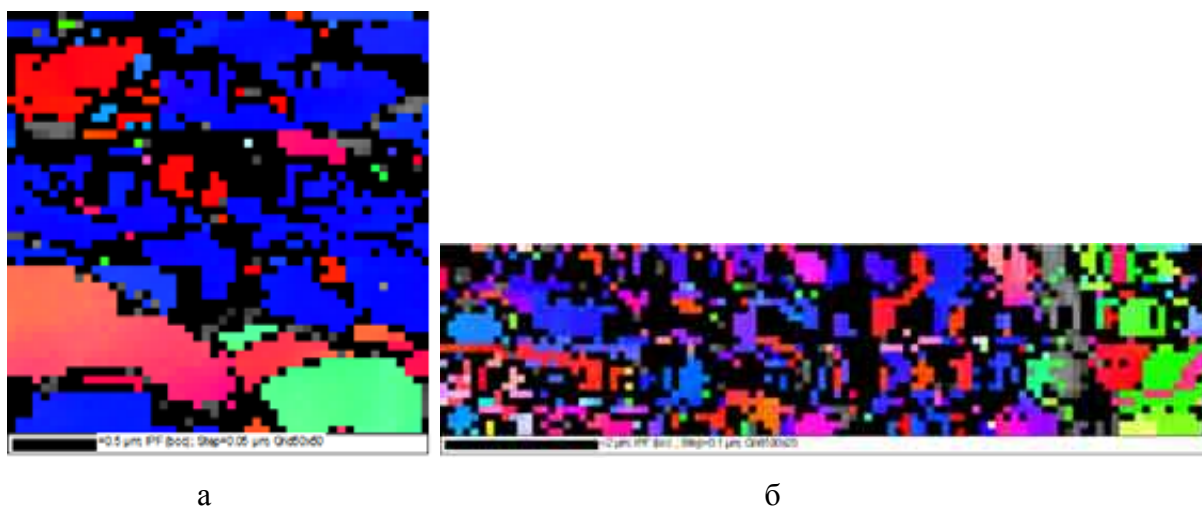


Рисунок 24 – Карта ориентации ОЦК-фазы метеорита Cape of Good Hope: а – область в высокодисперсном плессите между линиями направленного плессита, б – область на границе плессита и зародыша балки камасита (справа).

Анализ участков плессита (рисунок 21в) демонстрирует наличие еще одной ориентации, обозначенной зеленым цветом (рисунок 25 а). Эта ориентация не совпадает, хотя и напоминает ориентацию в зародыше балки камасита (рисунок 25б).

Область Б

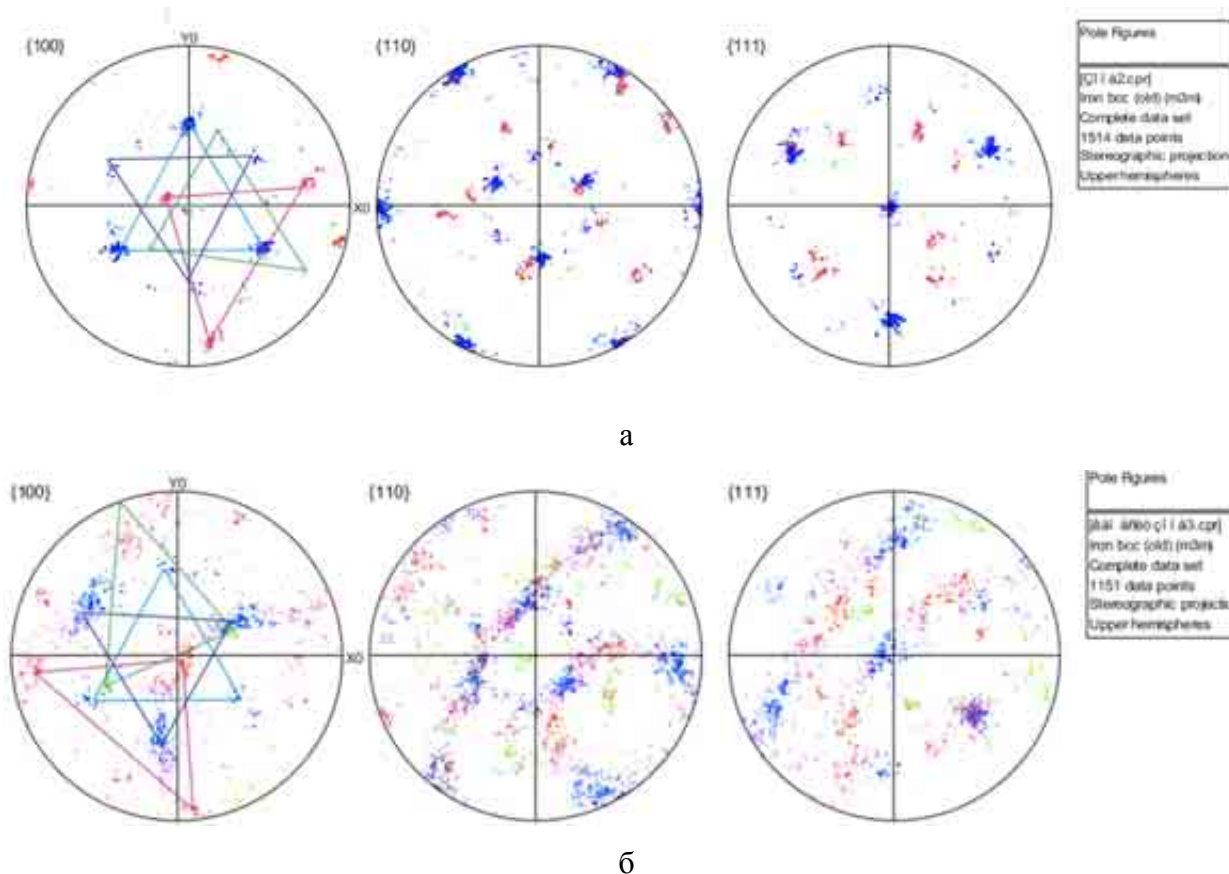


Рисунок 25 – ППФ для ОЦК фазы метеорита Sareof Good Hope, соответствующим участкам сканирования: а – рисунок 24а, б – рисунок 24б.

Ориентация ГЦК во всех измерения постоянна, и вокруг зерен камасита, и в пессите (рисунок 26).

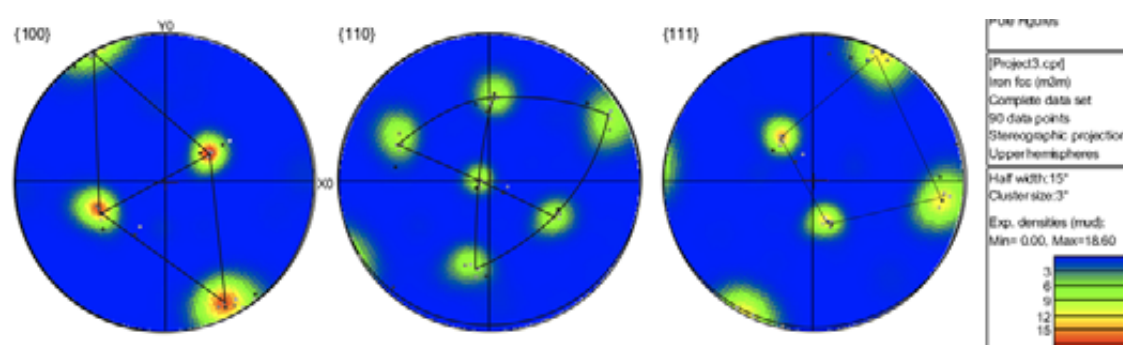


Рисунок 26 – ППФ для ГЦК-фазы в метеорите Sare of Good Hope. Ориентация ГЦК фазы от измерения к измерению варьируется в пределах 3° .

ОС Курдюмова-Закса вычислялось при наложении ППФ ОЦК- и ГЦК-фаз, обработанных в программе CaRine Crystallography 3.1 при наложении сетки Вульфа.

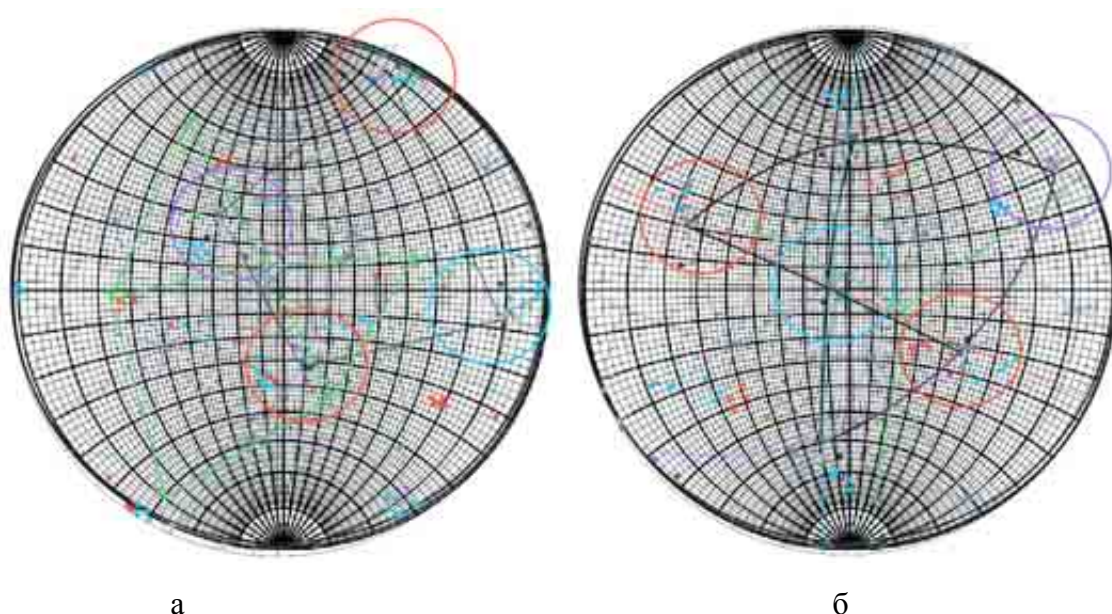


Рисунок 27 – Выявление ОС Курдюмова-Закса при наложении сетки Вульфа: а – наложение $\{111\}$ ГЦК на $\{110\}$ ОЦК, б - наложение $\{110\}$ ГЦК на $\{111\}$ ОЦК. Ориентация ГЦК-кристалла обведена черной кривой, Полюса, соответствующие ориентациям ОЦК-кристаллов показаны цветными точками. Соответствующими цветами обведены полюса, для которых выполняется ОС Курдюмова-Закса по плоскостям (а) и по направлениям (б).

Результаты исследования кристаллографических ориентировок представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Анализ выполнения ОС Курдюмова-Закса для 4 групп ориентировок метеорита Cape of Good Hope, в соответствии со стереографическим треугольником.

Группа ориентаций	$\{111\}$ ГЦК \square $\{110\}$ ОЦК	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$ ГЦК \square $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ОЦК
Красный	6 \square	1-2 \square
Синий	2 \square	1-2 \square
Фиолетовый	2-4 \square	4 \square
Зеленый	8-10 \square	4-6 \square

Можно сделать следующие выводы по анализу метеорита Cape of Good Hope.

ПСО образуются вдоль выделенного направления, обозначенного текстурно. В обоих участках ПСО выделяются одинаковые группы ориентировок – синяя и красная. Синяя во всех проведенных измерениях преобладает. Доля красной ориентировки меняется при пересечении границы ПСО. Считаем, что оптический контраст связан с этими двумя ориентировками кристаллов.

Также наблюдается редкая зеленая ориентировка, которая напоминает ориентацию в зерне камасита, однако точного соответствия не установлено. Возможно, в формирование текущей текстуры внес свой вклад диффузионный процесс, который протекал при повторном нагреве метеорита. Однако для контраста ПСО он роли не сыграл.

2.3.3. Локальный кристаллографический анализ фаз в метеорите Iquique методом EBSD

Меторит Iquique, по литературным данным [5]., демонстрирует макро ПСО, встречающиеся редко в обширных однородных участках плессита. При анализе образца Iquique 1 (площадь поверхности $\sim 14 \text{ см}^2$) не было обнаружено макро ПСО. Однако регулярно встречаются видимые невооруженным глазом тонкие параллельные линии, кажущиеся матовыми на светлой поверхности травленного метеорита. В ходе измерений метеорита Iquique проанализировано 4 области плессита и четыре области балок камасита, а также 2 области микро-ПСО (рисунок 28).

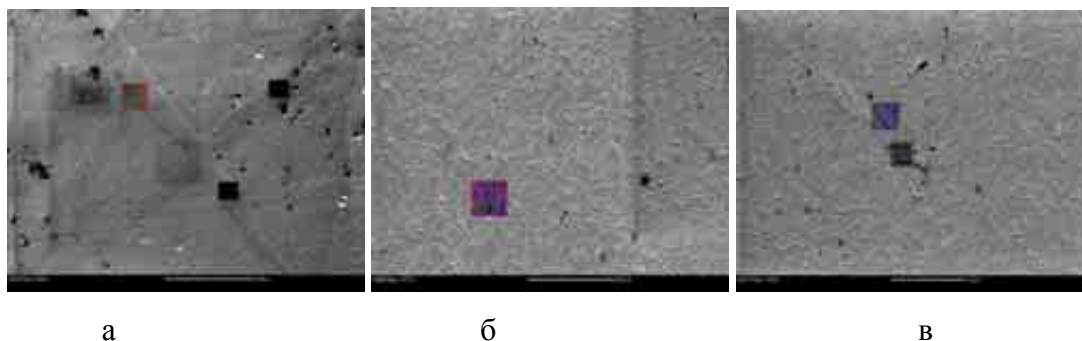


Рисунок 28 – Участки сканирования метеорита Iquique: а – участки зародышей балок камасита, б – участок ориентированного плессита, в – участок микро-ПСО в плессите.

По полученным ППФ с балок камасита и картам ориентации ОЦК фазы видно, что присутствуют две близкие ориентировки камасита в камаситовых балках и в плессите – зеленая и фиолетовая. Они дополняются слабой третьей ориентировкой, выделенной при анализе плессита (рисунок 29).

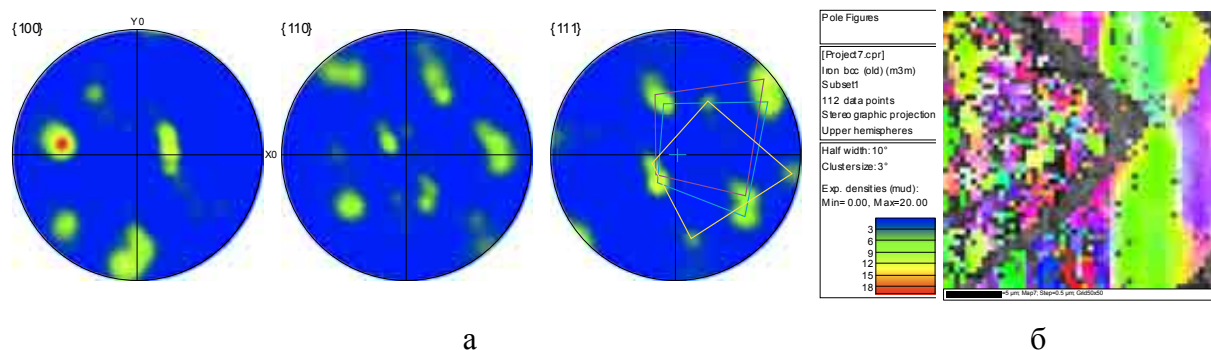


Рисунок 29 – Анализ ориентации камасита: а – ППФ для ОЦК-фазы, б – карта ориентации ОЦК – фазы на границе балки камасита и плессита.

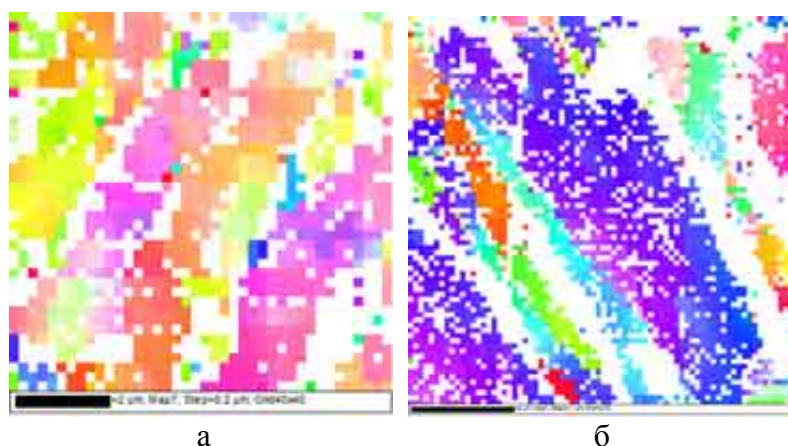


Рисунок 30 – Карта ориентации ОЦК-фазы: а – участок плессита (рисунок 28б), б – участок микро-ПСО (рисунок 28в).

Анализ ППФ для данных участков велся разбиением карты ориентации на участки одинаково окрашенных зерен ОЦК-фазы, и таким образом выявлено в области плессита (рисунок 30,а) 8 ориентаций, в области микро-ПСО (рисунок 30,б) – 11 ориентаций кристаллов ОЦК-фазы. Ориентации образуют три группы, которые при наложении совпадают (рисунок 31).

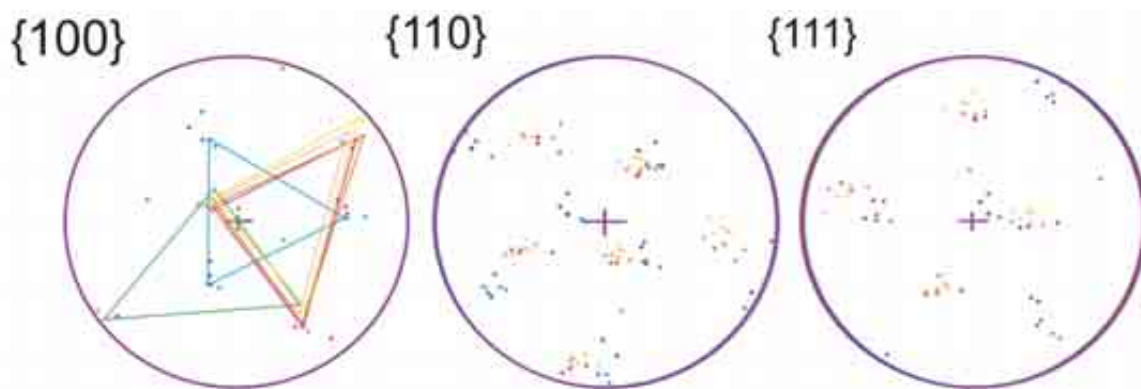


Рисунок 31 – Суммарные ППФ для ОЦК-фазы в плессите и в микро-ПСО метеорита Iquique.

При анализе ГЦК ориентаций во всех измерениях выявлена одна основная ориентировка, слегка размывающаяся от измерения к измерению, но имеющая один очень острый полюс 111. Остальные полюса размыты. Кроме этого выявлены 4 цветные ориентировки. Это зеленая, малиновая, а также две сиреневые. При наложении на ОЦК1 (ППФ участка плессита) они совпали с малым нерегулярным сдвигом с ориентировками ОЦК (рисунок 32). Малиновая ГЦК совпадает с розово-нежно-розовой ориентировками ОЦК2 (участко в микро-ПСО), ближе к нежно-розовой. Ни одна из цветных ориентировок не близка ОС К-3.

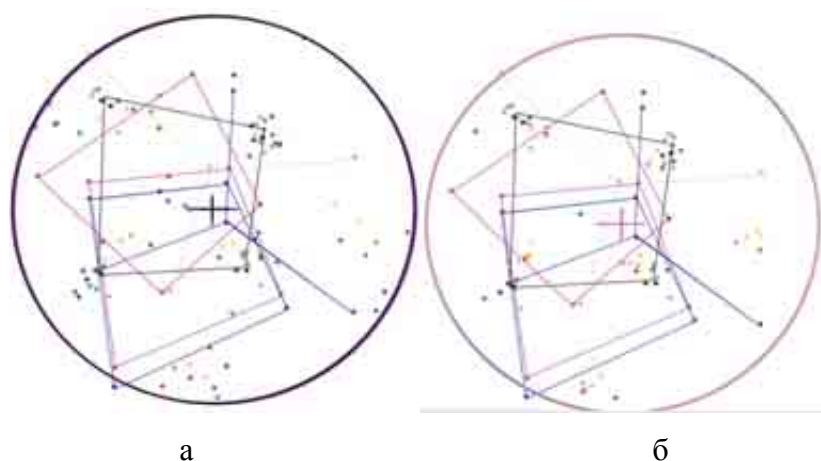


Рисунок 32 – Наложение ориентации {111}ОЦК и {111}ГЦК для выявления совпадений между второстепенными ориентациями ГЦК кристаллов и ориентировками ОЦК-фазы: а – наложение ОЦК1-ГЦК, б – наложение ОЦК2-ГЦК.

Наложение ППФ ОЦК и ГЦК фаз, полученных с помощью CaRine Crystallography 3.1 демонстрируют точность выполнения ОС К-3 (рисунок 33, таблица 4).

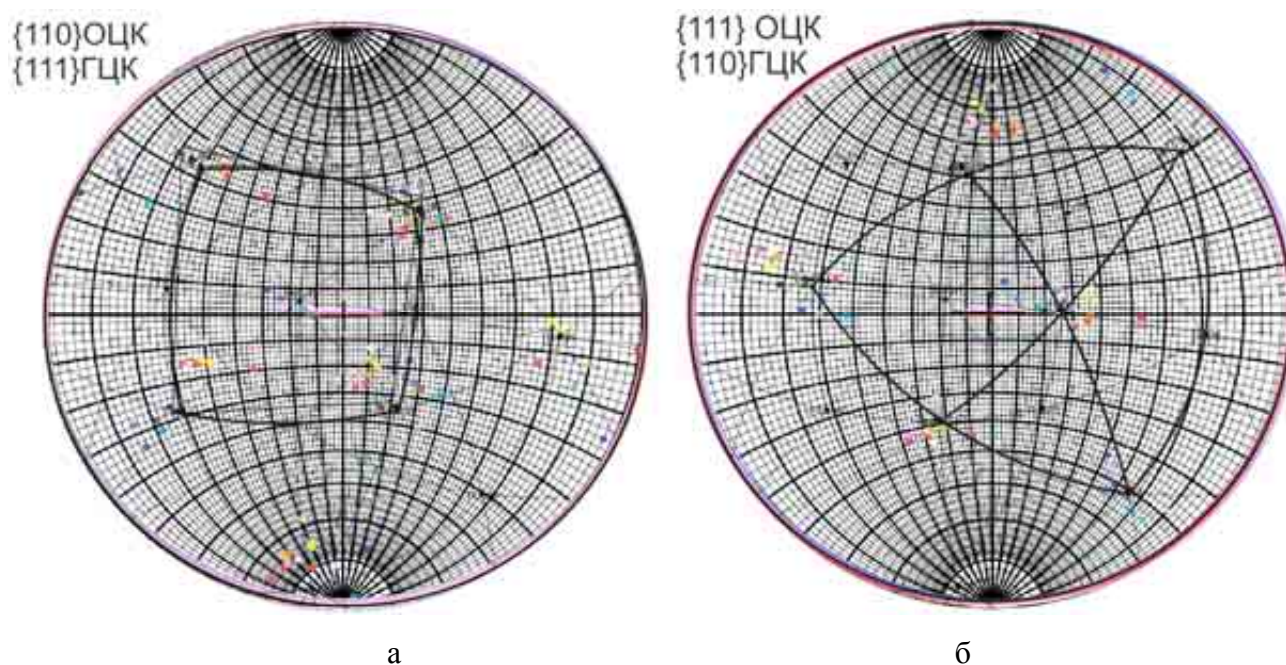


Рисунок 33 – Определение ОС К-3: а – наложение суммарных для всех измерений $\{111\}$ гцк на $\{110\}$ оцк, б - наложение $\{111\}$ ОЦК и $\{110\}$ ГЦК. Серым обозначены полюсы ГЦК ориентаций, цветным – ОЦК. Группы ориентировок удовлетворяют ОС К-3.

Таблица 4

Анализ выполнения ОС К-3 для метеорита Iquique.

Группа	$\{111\}$ ГЦК \square $\{110\}$ ОЦК	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ГЦК \square $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ ОЦК
Группа 1 (желто-розовая)	4-6 \square	2-4 \square
Группа 2 (сине-фиолетовая)	1-2 \square	4-6 \square
Группа 3 (зеленая)	1-2 \square	4-6 \square

Наглядно выполнение ОС К-3 для трех групп ориентировок удобно рассмотреть при наложение ориентации ГЦК фазы на экспериментальные ППФ для ОЦК-фазы (рисунок 34). Наложение показывает, то в пределах

погрешности построения полюса с точностью до 5° выполняется соотношение К-3.

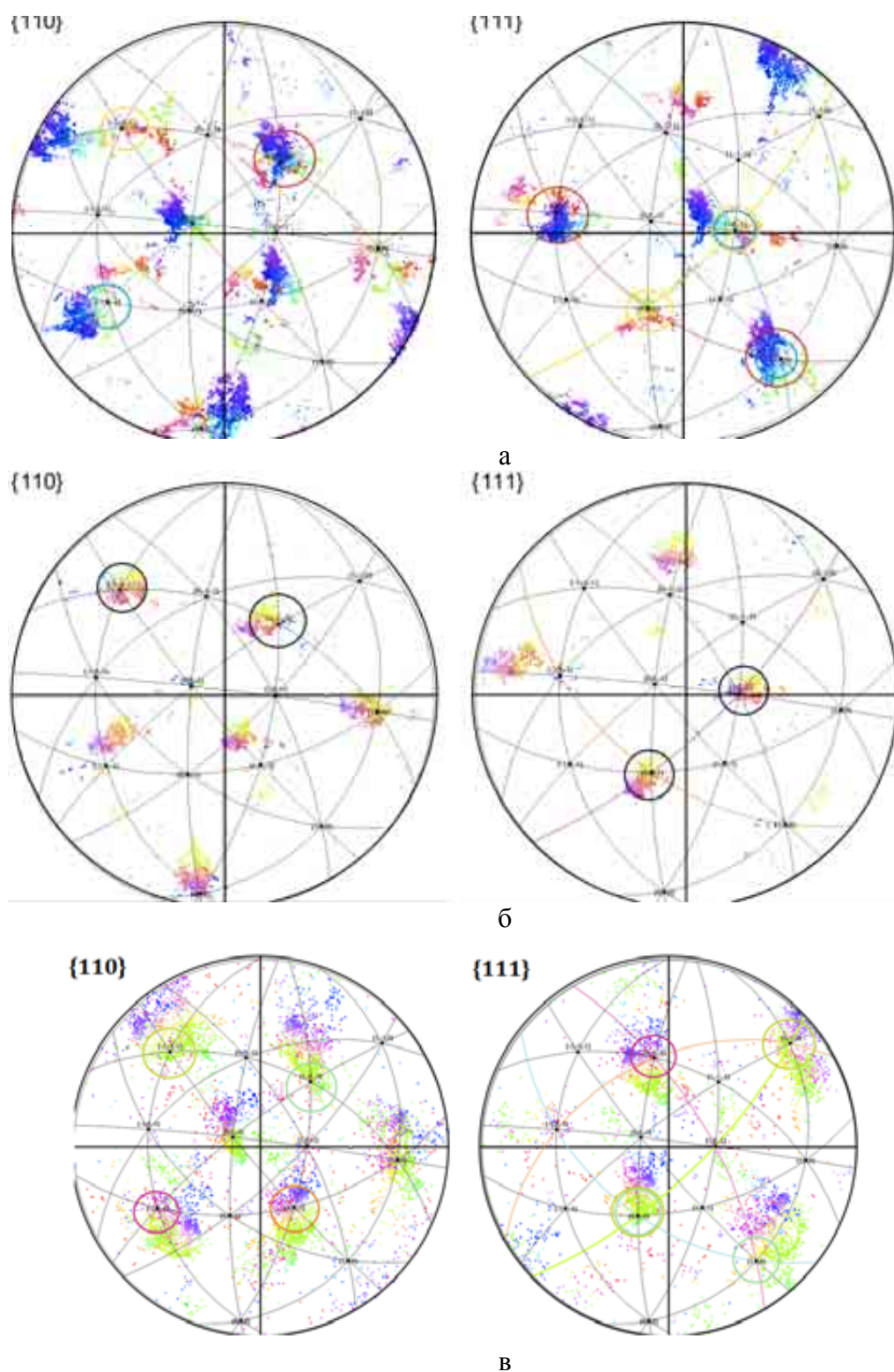


Рисунок 34 – Наложение ППФ $\{111\}$ ГЦК на $\{110\}$ ОЦК и $\{110\}$ ГЦК на $\{111\}$ ОЦК для выявления ОС: а – синяя ориентировка в микро-ПСО, б – желто-розовая ориентация в плессите, в – зеленая ориентация в балках камасита и плессите. Для желтой ориентировки выполняется ОС Н-В.

Исследование затрудняется тем, что всегда присутствует разброс при построении ППФ. Однако, мы можем сделать следующие выводы по кристаллографии плессита в метеорите Iquique.

Выделены три группы ориентировок.

Группа 1 (желто-розовая) и Группа 2 (сине-фиолетовая) создают оптический контраст микро-ПСО на фоне основного плессита.

Группа 3 (зеленая) является второстепенной как в микро-ПСО, так и в плессите и соответствует ориентации балок камасита, т.е. октаэдрической плоскости кристалла исходной ГЦК-фазы.

Набор ориентировок в плессите и в микро-ПСО остается постоянным, изменяются лишь преобладающие ориентации.

Для основных групп ориентировок с точностью до 4-6° выполняется ОС К-3, что говорит о фазовом превращении в исходном ГЦК-монокристалле.

3. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.

При выполнении Государственного контракта № П1154 "Химическая и минеральная эволюция вещества внеземного происхождения (метеориты, лунный грунт) в космических и земных условиях" (шифр "НК-605П") в результате проведения комплексных теоретических и экспериментальных исследований (мессбауэровская спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, EBSD, моделирование) получены новые знания об особенностях структуры и фазовых превращений в веществе внеземного происхождения. При этом предложено несколько моделей для объяснения наблюдаемых особенностей, среди которых можно отметить следующие:

- В образце самой крупной металлической частице лунного грунта, сформировавшейся при ударном переплаве

метеоритного вещества, обнаружено обилие примесных фаз различной морфологии, среди которых можно выделить шесть морфотипов сульфидов. Предложена модель, объясняющая последовательность формирования примесных фаз при кристаллизации образца.

- Предложена модель формирования структуры металлической части метеорита Дронино и установлена природа зон селективного отражения в макроструктуре. Модель предполагает импульсный нагрев метеорита с исходной октаэдрической структурой с последующей реализацией мартенситного превращения при охлаждении и диффузионным распадом его продуктов.
- Предложена модель влияния серы на формирование ретроградного распределения основных химических элементов в металлических зернах бенкуббинита Ишеево, основанная на реакции типа «внутреннего окисления» металла.
- Для метеоритов группы IIВ предложена модель формирования рекристаллизованной структуры при весьма низких гомологических температурах как результат диффузионно-индуцированной миграцией границ зерен и зернограничного эффекта Киркендала.

Оценкой результатов исследований по данному проекту можно считать 13 публикаций в высокорейтинговых зарубежных изданиях, защита 4 дипломных проектов и подготовка исполнителями проекта 3 кандидатских диссертаций. Выявленные закономерности эволюции вещества внеземного происхождения в космических и земных условиях носят междисциплинарный фундаментальный характер и дают новые знания для космохимии, планетологии и материаловедения.

4. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

За время выполнения 6-го этапа опубликованы тезисы докладов на 12-х конференциях и вышли в печати 8 публикаций в высокорейтинговых зарубежных журналах со ссылкой на ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт № П1154:

1. Гроховский В.И., Гладковский С.В. Статическая и динамическая трещиностойкость метеоритного сплава Fe-17%Ni. 53-я Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Белоруссия, 2–5 октября 2012, тезисы докладов, с.139 – 140.
2. M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin. Non-equivalent microenvironments of the ^{57}Fe in each M1, M2 and M3 sites of schreibersite extracted from Sikhote-Alin iron meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, 2012, 47, A305.
3. V.I. Grokhovsky and S.V. Gladkovsky. The static and dynamic fracture toughness of Chinga ataxite. *Meteoritics and Planetary Science*, 2012, 47, A163
4. K.A. Badekha, V.I. Grokhovsky, G.A. Yakovlev. Study of Schlieren bands in the ataxites using EBSD method. *Meteoritics and Planetary Science*, 2012, 47, A49.
5. M. I.; Oshtrakh, E. V Petrova,.; V. I. Grokhovsky, V.A. Semionkin. Evaluation of the temperature of cation equilibrium distribution in meteoritic olivines using Mossbauer spectroscopy with a high velocity resolution: the effect of temperature of spectra measurement *Meteoritics and Planetary Science*, 2012, 47, A306

6. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A. Study of Olivines from Omolon and Seymchan Meteorites Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. Int. Conf. “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science”, Book of Abstracts. Olomouc, 2012, p. 62.
7. Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Petrova E.V., Larionov M.Yu., Goryunov M.V., Semionkin V.A. Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution Applied for the Study of Meteoritic Iron-Bearing Minerals. 31st European Congress on Molecular Spectroscopy, Book of Abstracts. Cluj-Napoka, 2012, p. 319.
8. Oshtrakh M.I., Goryunov M.V., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A. Study of Visually Different Areas in the Chinga Iron Meteorite Fragment Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution: Preliminary Results. 8th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect. Programme and Abstracts. Dalian, 2012, p. 136.
9. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. Variations in Quadrupole Splitting of the ^{57}Fe in the M1 and M2 Sites of Meteoritic Olivines with Different Origin. The 4th Joint Meeting of the International Conference on Hyperfine Interactions and the International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Book of Abstracts. Beijing, 2012, # P11-4.
10. Goryunov M.V., Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A. Study of Chinga Meteorite Fragment Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution: Preliminary Results. XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Сборник материалов – М: ИМЕТ РАН, 2012, с. 145.

11. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A. Study of Olivines from Omolon and Seymchan Meteorites Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. In: Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2012”, Eds. J. Tuček, L. Machala, AIP Conference Proceedings, Melville, New York, 2012, 1489, p. 154–163.
12. Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Petrova E.V., Larionov M.Yu., Goryunov M.V., Semionkin V.A. Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution Applied for the Study of Meteoritic Iron-Bearing Minerals. J. Mol. Struct., DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.09.059.
13. Oshtrakh M.I., Goryunov M.V., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtolz A.K., Semionkin V.A. Study of Visually Different Areas in the Chinga Iron Meteorite Fragment Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. Hyperfine Interact., DOI: 10.1007/s10751-012-0677-5.
14. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. Variations in quadrupole splitting of the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of meteoritic olivines with different origin. Hyperfine Interact., DOI: 10.1007/s10751-012-0694-4.
15. Ларионов М.Ю., Муравьев Л.А., Гроховский В.И. Поиск и сбор вещества внеземного происхождения в местах древних падений метеоритных дождей. В кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 167–168.
16. Горюнов М.В., Оштрах М.И., Гроховский В.И., Семёнкин В.А. Изучение визуально различных областей фрагмента железного метеорита Чинге с помощью мёссбауэровской спектроскопии. В

- кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 119–121.
17. Яковлев Г.А., Гроховский В.И. Структурные превращения в метеоритном металле при воздействии земных условий В кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 282–284.
 18. Максимова А.А., Колунин Р.Н. О роли серы в формировании минералов бенкуббинитов. В кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 184–186.
 19. Гроховский В.И. Необычные структуры в метеоритном металле. В кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 22–23.
 20. Гиззатуллина Р.Ф., Алесенко А.А., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. Диагностика структурных изменений в метеоритах после ударного нагружения методами микро- и наноскопии. В кн.: Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы, строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 111–113.
 21. Гиззатуллина Р.Ф., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. Структурные особенности железного метеорита Сихотэ-Алинь после ударного нагружения. XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых-металловедов: Сборник научных статей, Екатеринбург, УрФУ, 2012, с. 20-23.
 22. Максимова А.А., Колунин Р.Н. Гроховский В.И. О роли процесса внутреннего сульфидирования в формировании

- структуры металла в бенкуббинитах. XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых-металловедов: Сборник научных статей, Екатеринбург, УрФУ, 2012, с. 31-33.
23. Яковлев Г.А, Гроховский В.И. Структурные превращения в метеоритном металле при воздействии земных условий. XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых-металловедов: Сборник научных статей, Екатеринбург, УрФУ, 2012, с. 74-76.
24. Бадеха К.А., Гроховский В.И., Яковлев Г.А. Мартенситное превращение в металле IVB метеоритов. VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногоровка, 29 октября – 5 ноября, тезисы докладов, с.211.

4.1 Копии статей

Study of olivines from Omolon and Seymchan meteorites using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution

M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, A. V. Chukin, A. K. Shtoltz et al.

Citation: [AIP Conf. Proc.](#) **1489**, 154 (2012); doi: 10.1063/1.4759484

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4759484>

View Table of Contents: <http://proceedings.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=APCPCS&Volume=1489&Issue=1>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Additional information on AIP Conf. Proc.

Journal Homepage: <http://proceedings.aip.org/>

Journal Information: http://proceedings.aip.org/about/about_the_proceedings

Top downloads: http://proceedings.aip.org/dbt/most_downloaded.jsp?KEY=APCPCS

Information for Authors: http://proceedings.aip.org/authors/information_for_authors

ADVERTISEMENT



Submit Now

Explore AIP's new open-access journal

- Article-level metrics now available
- Join the conversation! Rate & comment on articles

Study Of Olivines From Omolon And Seymchan Meteorites Using X-Ray Diffraction And Mössbauer Spectroscopy With A High Velocity Resolution

M. I. Oshtrakh^{a,b}, E. V. Petrova^a, V. I. Grokhovsky^{a,b}, A. V. Chukin^c, A. K. Shtoltz^d
and V. A. Semionkin^{a,b}

^a Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

^b Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

^c Department of Theoretical Physics and Applied Mathematics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

^d Department of Electrophysics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

Abstract. Study of olivine from Omolon and Seymchan meteorites was performed using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. X-ray diffraction patterns were measured at room temperature while Mössbauer spectra were measured at 295 and 90 K. The orthorhombic crystal lattice parameters were evaluated for olivine from Omolon and Seymchan. These parameters appeared to be different for olivines from both meteorites. Mössbauer spectral components related to ^{57}Fe in crystallographically non-equivalent sites M1 and M2 in both olivines were determined and its Mössbauer hyperfine parameters were evaluated. Some differences in the tendencies of temperature dependence of spectral parameters and small variations of ^{57}Fe quadrupole splitting in both M1 and M2 sites of olivines from Omolon and Seymchan were found. On the basis of Mössbauer parameters and chemical data, the temperatures of equilibrium cation distribution were evaluated for both olivines.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, olivine, pallasites, hyperfine parameters, ^{57}Fe in M1 and M2 sites.

PACS: 76.80.+y, 96.30.Za

INTRODUCTION

Olivine $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ is a mineral widely distributed in terrestrial and extraterrestrial matter. Olivine is considered as a solid solution of forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4). The olivine crystal structure demonstrates the presence of two crystallographically non-equivalent six-fold octahedral sites for Fe^{2+} and Mg^{2+} denoted as M1 and M2. Recently, a brief description of olivine structure was carried out by Dyar et al. [1]. These olivine sites are occupied by Fe^{2+} and Mg^{2+} ions in different ways. The Fe^{2+} – Mg^{2+} distribution between the two sites is of interest for mineral cooling history determination. Mössbauer spectroscopy was successfully used to distinguish M1 and M2 sites in pure synthetic olivines [1–3]. Recently, we

demonstrated new possibilities of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the study of ordinary chondrites and other meteorites [4–6]. In particular, the differences of hyperfine parameters for ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines in different bulk ordinary chondrites were respectively revealed for the first time. Moreover, it was shown the possibility to evaluate the temperature of equilibrium cation distribution for olivines in ordinary chondrites, which were not shocked and reheated, on the basis of Mössbauer spectroscopy parameters. However, it would be better to study extracted meteoritic phases to increase the accuracy of obtaining data. Therefore, in the present work, we discuss results of the study of two olivines extracted from Omolon and Seymchan pallasites, using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution at 295 and 90 K.

EXPERIMENTAL DETAILS

Omolon and Seymchan are the main-group pallasites found in Magadan Region, Russian Federation. Olivine was mechanically extracted from Omolon and Seymchan fragments (see Fig. 1a and Fig. 1b; their sections are shown in Fig. 1c and Fig. 1d) and powdered, removing the remains of magnetic fraction with magnet. Olivine powder was glued on an aluminum foil, free from iron, with a diameter of 2 cm. Olivine samples had an effective thickness of $\sim 6\text{--}8\text{ mg Fe/cm}^2$ for Mössbauer study.

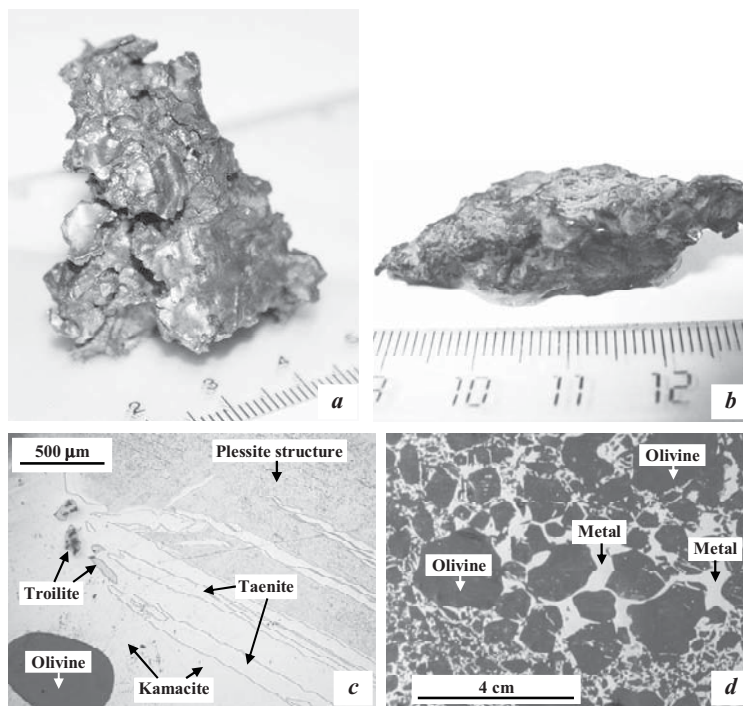


FIGURE 1. Fragments of (a) Omolon and (b) Seymchan pallasites and sections of (c) Omolon and (d) Seymchan pallasites.

X-ray diffraction (XRD) patterns were measured using an X'Pert PRO MRD diffractometer in vertical goniometry with CuK_α radiation in the Bragg-Brentano

geometry and β -filter (Ni) in the secondary beam. A solid-state PIXcel detector was used for recording the XRD patterns with an active length of 3.347° . Measurements were carried out at room temperature with 2Θ varying in the range from 16 to 110° with a step of 0.0066° . The total counting time per one step was 333 s. Firstly, the XRD patterns were measured for olivine samples prepared for Mössbauer measurements; then, the additional thin powder olivine sample from Omolon was prepared to exclude the effect of texture of larger size olivine particles in other samples. The thin powder olivine sample was measured using rotation in a horizontal plane at 0.5 rev/s. A Panalitical X'Pert High Score Plus (version 2.2c) computer program was used for XRD patterns fitting. The XRD data were further fitted with the least square procedure using the program of Rietveld full profile refinements and PDF-2 database. This Rietveld implementation is based on the source code of the LHPM program [7].

Mössbauer spectra were measured using an automated precision Mössbauer spectrometric system built on the base of an SM-2201 spectrometer with a high velocity resolution. Details and characteristics of this equipment and the system were given elsewhere [8–10]. The Mössbauer spectra were measured in transmission geometry with moving absorber in the cryostat at 295 and 90 K and recorded in 4096 channels. Spectra were measured in a velocity range of about ± 4 mm/s with a statistical rate ranging from $\sim 1.9 \times 10^5$ to $\sim 2.4 \times 10^5$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varying from 63 to 74 . The spectra were computer fitted with the least squares procedure using the UNIVEM-MS program with a Lorentzian line shape. The spectral parameters such as isomer shift (δ), quadrupole splitting (ΔE_Q), linewidth (Γ), relative subspectrum area (S), and statistical quality of the fit (χ^2) were determined. An instrumental (systematic) error for each spectrum point was ± 0.5 channel (the velocity scale), the instrumental (systematic) error for the hyperfine parameters was ± 1 channel while the instrumental (systematic) error for Γ evaluation was ± 2 channels. It should be noticed that spectrometer characteristics determined an integral velocity error (total mechanical and electronics systematic and random errors) which was several times smaller than a half of channel value in mm/s during spectra measurements using 4096 channels [8,10]. If an error calculated with the fitting procedure (fitting error) for these parameters exceeded the instrumental (systematic) error, we used the larger error instead. The velocity resolution (velocity per one channel) was ~ 0.002 mm/s per channel. The relative error for S did not exceed 10% . Differential spectra, χ^2 values and physical meaning of the spectral parameters were used as criteria for the best fit. Value of the standard deviation (σ) of χ^2 was 0.022 for 4096 channels spectra. Values of δ are given relative to α -Fe at 295 K.

RESULTS AND DISCUSSION

X-Ray Diffraction

XRD patterns of olivine samples from Omolon and Seymchan pallasites prepared for Mössbauer spectroscopy are shown in Fig. 2. The sample of olivine from Omolon contains a mixture of three phases: the main phase of about 94 wt.% of $(\text{Mg}_{1-}$

$x\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, about 2 wt.% of FeS and about 4 wt.% of SiO_2 . The sample of olivine from Seymchan contains two phases: the main phase of about 97 wt.% of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ and about 3 wt.% of SiO_2 . Both olivines have orthorhombic crystal lattice with parameters determined as follows: $a = 10.2337(7) \text{ \AA}$, $b = 5.9969(5) \text{ \AA}$, and $c = 4.7641(3) \text{ \AA}$ for olivine from Omolon and $a = 10.2267(7) \text{ \AA}$, $b = 5.9939(4) \text{ \AA}$, and $c = 4.7623(3) \text{ \AA}$ for olivine from Seymchan. It is interesting that crystal lattice parameters a , b , and c appeared to be different for both olivines. This may be a result of different iron content in olivines from Omolon and Seymchan pallasites as well as different meteorites formation processes.

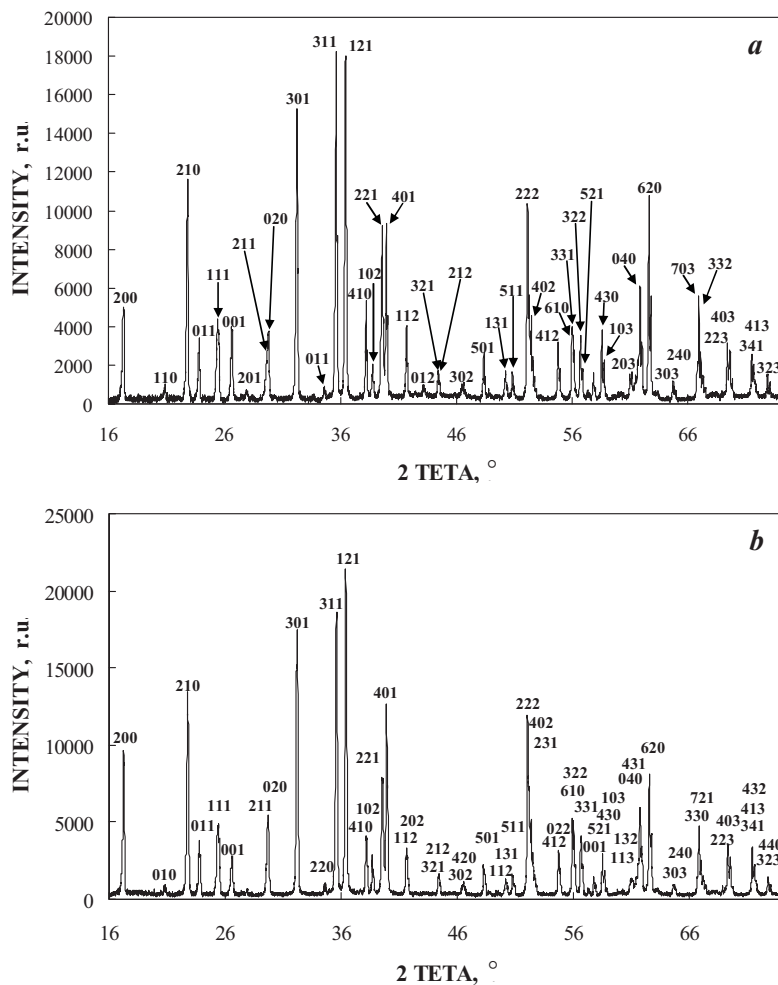


FIGURE 2. XRD patterns of olivine samples extracted from (a) Omolon and (b) Seymchan pallasites and prepared for Mössbauer measurements.

Mössbauer Spectroscopy

Mössbauer spectra of olivine extracted from Omolon and Seymchan meteorites measured at 295 and 90 K in 4096 channels are shown in Fig. 3. These spectra consist of asymmetrical doublets with inverse asymmetry of peak intensities at 295 and 90 K.

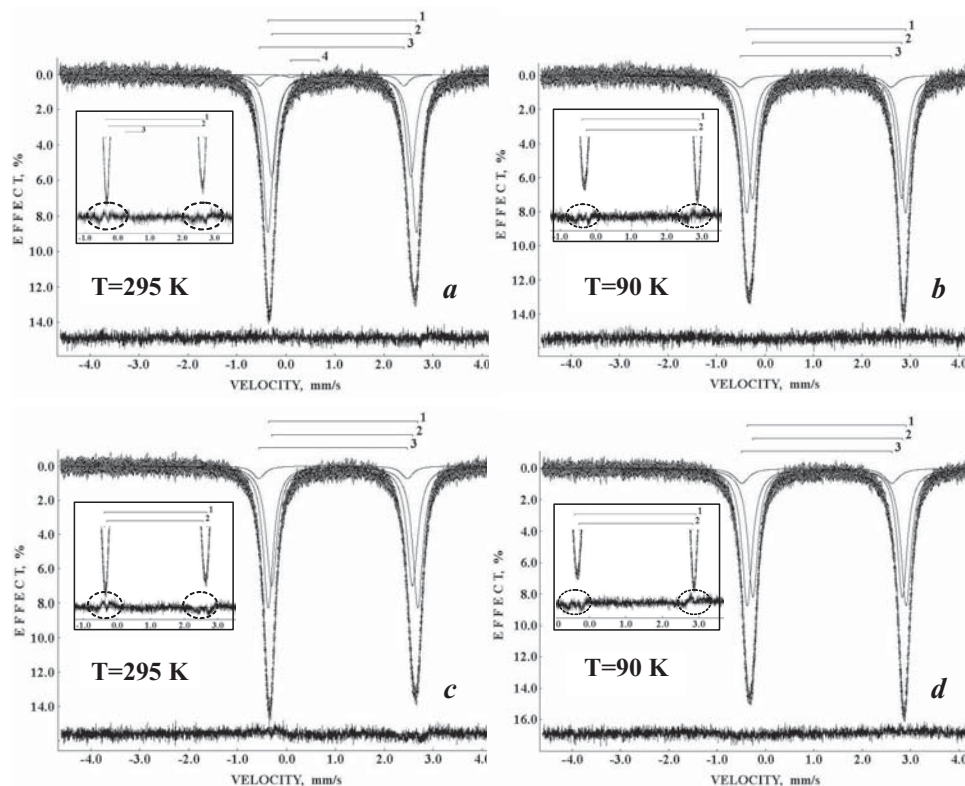


FIGURE 3. Mössbauer spectra of olivines measured with a high velocity resolution (in 4096 channels) at 295 and 90 K: (a, b) olivine extracted from Omolon and (c, d) Seymchan pallasites. Indicated components are the result of the best fit (see text). Differential spectra are shown below.

It should be noted that in the spectra of olivine from Omolon, we did not observe component related to FeS that was detected by XRD. However, in the preliminary study of olivine from Omolon, we detected a weak magnetic sextet ($S = 2.3\%$) with hyperfine parameters corresponding to troilite in the room-temperature spectrum measured in a large velocity range [11]. However, intensities of internal sextet lines were within the spectral noise. Therefore, we neglected this magnetic component in the spectra measured in a small velocity range. The best fit of the room-temperature spectrum of olivine from Omolon demonstrated the presence of 4 components related to three ferrous (1–3) and one ferric (4) compounds (the Omolon spectrum measured in a large velocity range at room temperature and shown in [11] demonstrated also the same ferric compound). The values of χ^2 for this spectrum with different fits were 1.541 (1 doublet fit, deviation of χ^2 was 24.5σ), 1.078 (2 doublets fit, deviation of χ^2 was 3.5σ), 1.067 (3 doublets fit, deviation of χ^2 was 3.0σ), and 0.975 (4 doublets fit, deviation of χ^2 was 1.1σ). In these fits, the differential spectra clearly indicated the necessity of 4 doublets for the best fit (see comparison with differential spectrum for 3 doublets fit in Fig. 3a). 90 K Mössbauer spectrum of olivine from Omolon was better fitted using 3 components related to three ferrous compounds (1–3) only. It is possible that the minor ferric paramagnetic component after cooling down to 90 K transferred to magnetically split component with intensities of internal sextet lines within the spectral noise; this is why we did not find this component in a small velocity range. The values of χ^2 for 90 K spectrum with different fits were 1.444 (1 doublet fit,

deviation of χ^2 was 20.2 σ), 1.100 (2 doublets fit, deviation of χ^2 was 4.5 σ), 1.020 (3 doublets fit, deviation of χ^2 was 0.9 σ). The differential spectra clearly indicated the necessity of 3 doublets for the best fit in comparison with 2 doublets fit (see Fig. 3b).

The better fit of the room-temperature spectrum of olivine from Seymchan demonstrated the presence of 3 components related to ferrous compounds (1–3). There was no ferric compound detected in this spectrum in comparison with that for olivine from Omolon. The values of χ^2 for this spectrum with different fits were 1.637 (1 doublet fit, deviation of χ^2 was 29.0 σ), 1.208 (2 doublets fit, deviation of χ^2 was 9.5 σ) and 1.106 (3 doublets fit, deviation of χ^2 was 4.8 σ). In these fits, the differential spectra clearly indicated the necessity of 3 doublets for the better fit (see comparison with differential spectrum for the 2 doublets fit in Fig. 3c). 90 K Mössbauer spectrum of olivine from Seymchan was better fitted also using 3 components related to 3 ferrous compounds (1–3). The values of χ^2 for 90 K spectrum with different fits were 1.684 (1 doublet fit, deviation of χ^2 was 31.1 σ), 1.214 (2 doublets fit, deviation of χ^2 was 9.7 σ), 1.058 (3 doublets fit, deviation of χ^2 was 2.6 σ). The differential spectra clearly indicated the necessity of 3 doublets for the better fit in comparison with 2 doublets fit (see Fig. 3d). However, we cannot consider 3 doublets fit of Mössbauer spectra of olivine from Seymchan as the best fit. We chose 3 doublets fit because the fit using 4 doublets demonstrated very different parameters for the 3rd and the 4th components in 295 and 90 K spectra in spite of smaller standard deviation of χ^2 (1.1 σ and 1.7 σ , respectively). Taking into account the lack of physical meaning for unusual variation of Mössbauer parameters for the 3rd and the 4th components with temperature decrease, we exclude this fit from consideration. Parameters of Mössbauer spectra of olivine from both Omolon and Seymchan meteorites obtained from the best fits are summarized in Table 1.

TABLE 1. Mössbauer parameters of olivines from Omolon and Seymchan meteorites.

Sample	T (K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	S (%)	Component ^a
Olivine from Omolon	295	0.252 ± 0.004	1.156 ± 0.002	3.020 ± 0.002	51	M1 (1)
		0.312 ± 0.004	1.117 ± 0.002	2.849 ± 0.015	43	M2 (2)
		0.253 ± 0.025	1.007 ± 0.010	3.108 ± 0.022	5	X (3)
		0.266 ± 0.046	0.389 ± 0.018	0.570 ± 0.034	1	Fe ³⁺ (4)
	90	0.254 ± 0.004	1.264 ± 0.002	3.275 ± 0.002	50	M1 (1)
		0.252 ± 0.004	1.284 ± 0.002	3.076 ± 0.002	44	M2 (2)
0.334 ± 0.026		1.047 ± 0.012	3.105 ± 0.011	6	X (3)	
Olivine from Seymchan	295	0.252 ± 0.004	1.158 ± 0.002	3.058 ± 0.002	50	M1 (1)
		0.269 ± 0.004	1.137 ± 0.002	2.876 ± 0.002	45	M2 (2)
		0.292 ± 0.029	0.952 ± 0.010	3.032 ± 0.010	5	X (3)
	90	0.262 ± 0.004	1.266 ± 0.002	3.287 ± 0.002	49	M1 (1)
		0.252 ± 0.004	1.286 ± 0.002	3.088 ± 0.002	44	M2 (2)
		0.354 ± 0.019	1.061 ± 0.010	3.103 ± 0.009	7	X (3)

^a Numbers in parenthesis correspond to the spectral components in Fig. 3.

The tendencies of Mössbauer parameters temperature dependencies for ferrous compounds are shown in Fig. 4. Based on our previous data for olivine study [4–6, 11–13], we related the component 1 with the larger ΔE_Q and *S* values to ⁵⁷Fe in the M1 sites while the component 2 with the smaller ΔE_Q and *S* values was related to ⁵⁷Fe in the M2 sites in olivine. The component 3 had parameters which we cannot relate to any impurity. This suggests that this component may be a result of some sites

distortion in olivine which was not previously observed. We denoted these unknown sites as X. It was interesting to observe an increase in δ for ^{57}Fe in both M1 and M2 sites with temperature decrease (see Fig. 4). This fact can be explained as a result of the second order Doppler shift. Recently, similar dependence was observed for synthetic olivines [1]. Moreover, a crossing of the tendencies of δ temperature dependences for ^{57}Fe in the M1 and M2 sites indicated that Debye temperature for ^{57}Fe in the M1 and M2 sites was different, i.e., dynamics of ^{57}Fe nuclei in these sites was different. The values of ΔE_Q for ^{57}Fe in both M1 and M2 sites increased with temperature decrease while S values were the same within the error (see Fig. 4). It was also interesting to observe slight differences of Mössbauer hyperfine parameters for ^{57}Fe in both M1 and M2 sites for olivines from Omolon and Seymchan at 295 and 90 K (see Fig. 5). These differences indicate small variations in the iron microenvironment in both M1 and M2 sites of olivines in Omolon and Seymchan meteorites. This result is in agreement with XRD data showing that the crystal lattice parameters are different for both olivines.

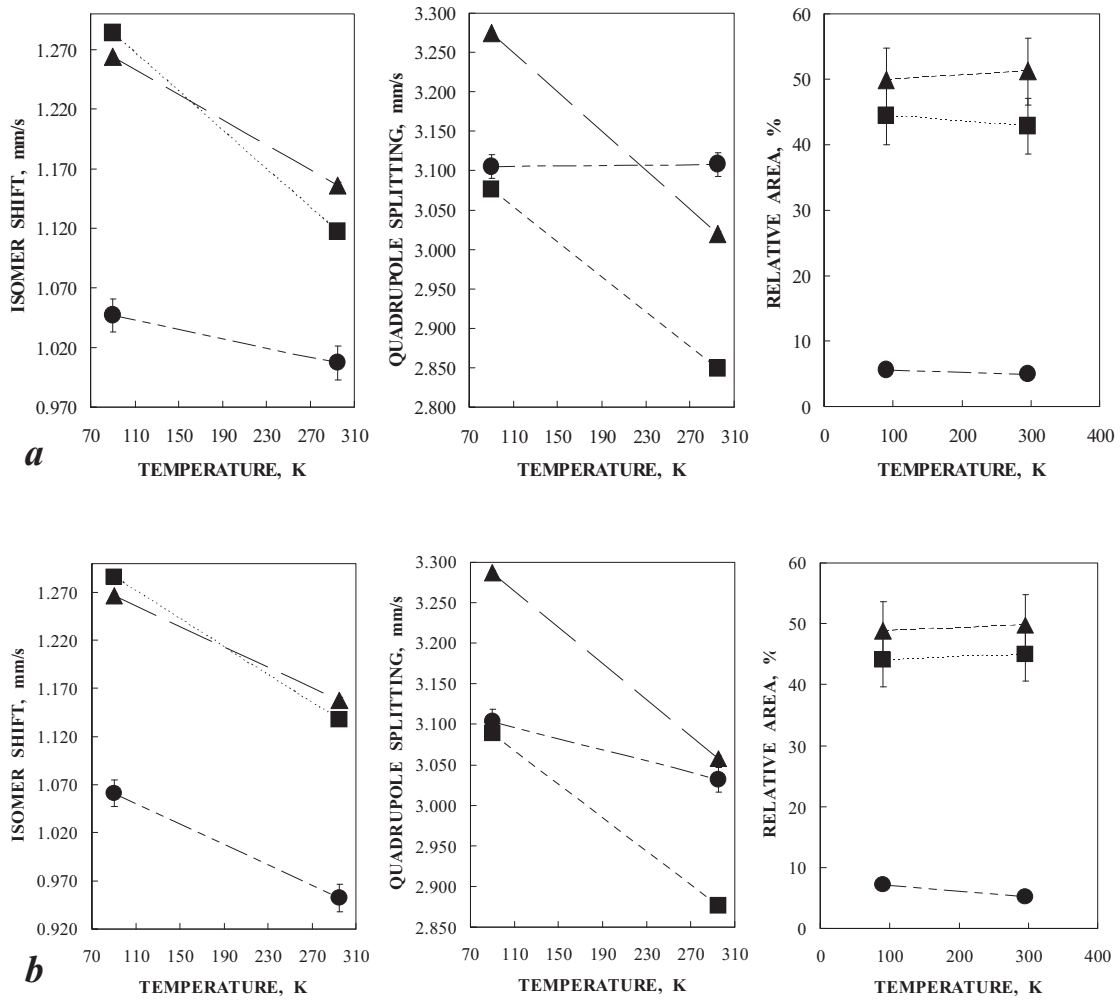


FIGURE 4. Tendencies of temperature dependences of Mössbauer parameters (isomer shift, quadrupole splitting, and relative area) for olivines extracted from (a) Omolon and (b) Seymchan pallasites: ▲ – M1 sites, ■ – M2 sites, and ● – X sites.

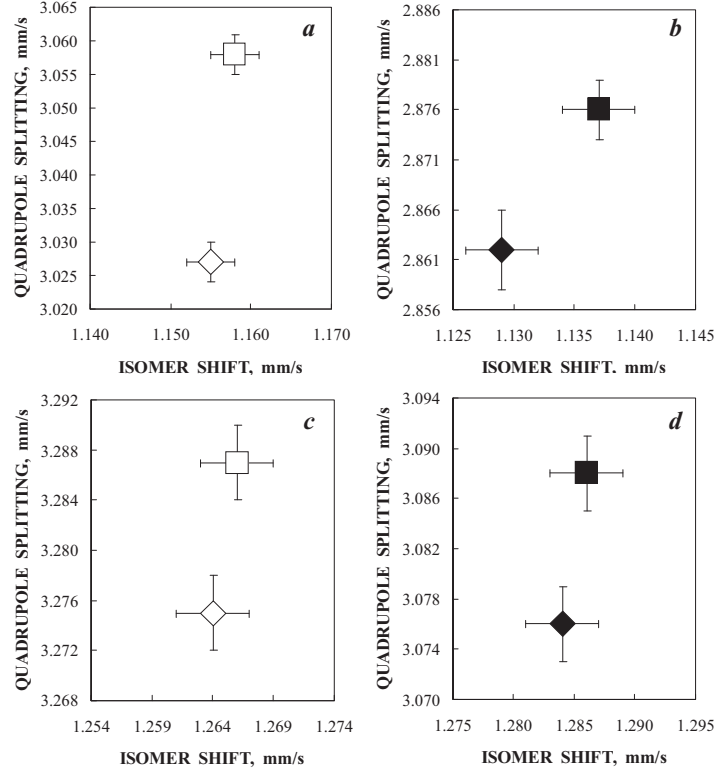


FIGURE 5. Differences of Mössbauer hyperfine parameters for ^{57}Fe in the (a, c) M1 and (b, d) M2 sites of olivines from Omolon (◇, ◆) and Seymchan (□, ■) pallasites at (a, b) 295 and (c, d) 90 K.

Evaluation of the Temperature of Equilibrium Cation Distribution

We used the Rietveld method, which was recently applied for determination of cation distribution in (Co,Mg)-olivine from XRD by Müller-Sommer et al. [14], to evaluate the temperature of $\text{Fe}^{2+}\text{--Mg}^{2+}$ equilibrium distribution in olivine from Omolon. For this evaluation, XRD data acquired for the thin powder olivine sample from Omolon were used. The Fe content $x = 0.123$ in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ olivine from Omolon (fayalite abundance) was taken from [15]. The $\text{Fe}^{2+}\text{--Mg}^{2+}$ distribution coefficient between the M1 and M2 sites (K_D) and the temperature of equilibrium cation distribution (T_{eq}) were determined using equations (1) and (2), respectively (see [4]):

$$K_D = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}}, \quad (1)$$

$$-\Delta G = R \cdot T_{\text{eq}} \cdot \ln K_D, \quad (2)$$

where $X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}$ is the mole fraction of Fe^{2+} in the M1 sites, $X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}$ is the mole fraction of Mg^{2+} in the M1 sites, $X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}$ is the mole fraction of Fe^{2+} in the M2 sites, $X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}$ is the mole fraction of Mg^{2+} in the M2 sites, ΔG is the Gibbs energy (20935 J for olivine), $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Using the Rietveld method, we evaluated the molar fractions: $X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} = 0.140$, $X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} = 0.860$, $X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} = 0.106$, and $X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} = 0.894$. The values of K_D and T_{eq} were evaluated to be equal to 1.39 and 795 K, respectively, for olivine from Omolon.

Previously, we showed that it was possible to evaluate K_D and T_{eq} using Mössbauer subspectra relative areas S and data of olivine chemical analysis (see [4]) using equations (1) and (2) as well as formulas

$$\frac{X_{Fe}^{M1}}{X_{Fe}^{M2}} = \frac{S_{M1}}{S_{M2}} = r, \quad (3)$$

$$X_{Mg}^{M1} = 1 - \frac{r \cdot Y_{Fe}}{1 + r}, \quad (4)$$

$$X_{Mg}^{M2} = 1 - \frac{Y_{Fe}}{1 + r}, \quad (5)$$

where S_{M1} and S_{M2} are the relative areas of components in Mössbauer spectra related to ^{57}Fe in the M1 and M2 sites, respectively, and $Y_{Fe} = 2x$. We tried to evaluate K_D and T_{eq} using $x = 0.123$ for olivine extracted from Omolon meteorite [15] and using $x = 0.113$ for olivine extracted from Seymchan meteorite [16] as well as S values for the components 1 and 2 obtained at both 295 and 90 K. In this case, values of T_{eq} appeared to be unrealistically large: 1549 and 1929 K for Omolon at two temperatures, respectively, and 2215 and 2198 K for Seymchan at two temperatures, respectively. Then, we suggested that the so-called component X may be a result of either M1 or M2 sites distortion. Therefore, the S value for the component 3 should be taken into account. In the case of X sites representing distorted M1 sites ($S_{M1} = S_1 + S_3$), we calculated realistic values: $K_D = 1.40$, $T_{eq} = 743$ K and $K_D = 1.29$, $T_{eq} = 997$ K using the data for Omolon obtained from 295 and 90 K Mössbauer spectra, respectively, as well as $K_D = 1.25$, $T_{eq} = 1118$ K and $K_D = 1.31$, $T_{eq} = 938$ K using the data for Seymchan obtained from 295 and 90 K Mössbauer spectra, respectively. In other case, the values of T_{eq} were unrealistic again. It was interesting that the values of T_{eq} , obtained for olivine from Omolon using the room-temperature XRD and Mössbauer data, appeared to be similar (795 and 743 K, respectively). Therefore, we can denote X sites as, for instance, M1a. It should be noticed that taking into account different Debye temperatures and ^{57}Fe nuclei dynamics in the M1, M2, and M1a sites, the values of K_D and T_{eq} , evaluated from 90 K Mössbauer spectrum parameters, seems to be more realistic. Therefore, we can conclude that the most reliable values of temperatures of equilibrium cation distribution for olivines from Omolon and Seymchan are 997 and 938 K, respectively.

CONCLUSIONS

A comparative study of olivines extracted from Omolon and Seymchan pallasites using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution demonstrated some differences in the two olivines. The crystal lattice parameters were slightly different for these olivines that may be a result of different Fe content and processes of meteorites formation. The Mössbauer spectra measured at 295 and 90 K demonstrated the presence of two components related to ^{57}Fe in the M1 and M2 sites in olivines as well as a new unknown minor component 3 obtained from the spectra fit and related to distorted M1 sites (i.e., M1a). The tendencies of temperature dependences of Mössbauer parameters were obtained for both olivines. The behavior

of temperature dependences of the isomer shift for ^{57}Fe in M1 and M2 sites in olivines from Omolon and Seymchan demonstrated different Debye temperatures and dynamics for ^{57}Fe in the M1 and M2 sites. Small differences of corresponding Mössbauer hyperfine parameters for ^{57}Fe in both M1 and M2 sites of the two olivines were revealed and demonstrated small variations in Fe environment in the same sites of olivines, being in agreement with XRD data. Finally, the temperatures of equilibrium cation distribution were evaluated for olivines from Omolon and Seymchan using the room-temperature XRD data and 295 and 90 K Mössbauer spectroscopic data. The low temperature evaluations seem to be more reliable due to decrease of dynamics differences for ^{57}Fe in the M1 and M2 sites.

ACKNOWLEDGMENTS

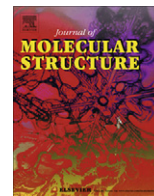
This work was supported in part by the Ministry of Science and Education of Russian Federation (Project No. 976 42G 004 12) and the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No. P1154).

REFERENCES

1. M. D. Dyar, E. C. Sklute, O. N. Menzies, P. A. Bland, D. Lindsley, T. Glotch, M. D. Lane, M. W. Schaefer, B. Wopenka, R. Klima, J. L. Bishop, T. Hiroi, C. Pieters and J. Sunshine, *Am. Miner.* **94**, 883–898 (2009).
2. M. Morozov, C. Brinkmann, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer and H. Kroll, *Eur. J. Mineral.* **17**, 495–500 (2005).
3. M. Morozov, C. Brinkmann, M. Grodzicki, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer and H. Kroll, *Hyperfine Interact.* **166**, 573–578 (2005).
4. M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky and V. A. Semionkin, *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 941–958 (2008).
5. M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky and V. A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* **186**, 61–69 (2008).
6. V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, K. A. Uymina and V. A. Semionkin, *Eur. J. Mineral.* **21**, 51–63 (2009).
7. R. J. Hill and C. J. Howard, Australian Atomic Energy Commission Research Report M112 (1986).
8. M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder and E. G. Novikov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **281**, 63–67 (2009).
9. V. A. Semionkin, M. I. Oshtrakh, O. B. Milder and E. G. Novikov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics* **74**, 416–420 (2010).
10. M. I. Oshtrakh and V. A. Semionkin, *Spectrochim. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, doi: 10.1016/j.saa.2012.03.020 (2012).
11. D. G. Patrusheva, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky and V. A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* **197**, 295–300 (2010).
12. E. V. Zhiganova, Grokhovsky and M. I. Oshtrakh, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **204**, 1185–1191 (2007).
13. M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky and V. A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* **177**, 65–71 (2007).
14. M. Müller-Sommer, R. Hock and A. Kirfel, *Phys. Chem. Miner.* **24**, 17–23 (1997).
15. Yu. V. Bondar, L. L. Kashkarov and V. P. Perelygin, *Lunar and Planetary Science* **33**, 1067 (2002).
16. D. van Niekerk, R. C. Greenwood, I. A. Franchi, E. R. D. Scott and K. Keil, *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, A154 (2007).

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstruc

Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution applied for the study of meteoritic iron-bearing minerals

M.I. Oshtrakh^{a,b,*}, V.I. Grokhovsky^{a,b}, E.V. Petrova^a, M.Yu. Larionov^{a,b}, M.V. Goryunov^{a,b}, V.A. Semionkin^{a,b}^a Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg 620002, Russian Federation^b Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg 620002, Russian Federation

ARTICLE INFO

Article history:

Available online xxxx

Keywords:

Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution
Iron-bearing phases
Meteorites

ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution was applied for study of iron-bearing minerals in different meteorites. The possibility of technique to reveal small variations in Mössbauer hyperfine parameters of the ^{57}Fe in the non-equivalent M1 and M2 sites in olivines from Farmington L5 and Tsarev L5 ordinary chondrites and from Omolon and Seymchan pallasites was demonstrated. The necessity of accounting for the Fe and Ni occupation probabilities in the local microenvironments for non-equivalent sites M1, M2 and M3 in schreibersite, an iron nickel phosphide from Sikhote-Alin iron meteorite, in the fit of its Mössbauer spectra was shown. Variations in Mössbauer parameters of metal samples from visually different areas at the saw-cut surface of Chinga iron meteorite fragment with unknown origin were observed; these variations may be related to different metal phase composition and local variations of Ni concentration in the metal phases in these areas.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Various meteorites (iron, stony-iron and stone meteorites) contain iron-bearing minerals such as kamacite and taenite (Fe–Ni alloys), olivine $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$, pyroxene $(\text{Fe, Mg, Ca})\text{SiO}_3$, troilite FeS , schreibersite $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ and so on. These minerals were formed in the unique space conditions which cannot be reproduced in terrestrial conditions. Therefore, these minerals are interesting for understanding their physical features. Mössbauer spectroscopy is a useful tool for analysis of the iron-bearing phases and used for a long time in these investigations (see, for instance, [1–3]). However conventional Mössbauer spectrometers allow researchers to register spectra in 512 or 256 channels mainly (with a low velocity resolution). In this case it is not possible to reach very good fit of complicated Mössbauer spectra while the instrumental (systematic) error of the velocity scale is too large to distinguish small variations in hyperfine parameters. Further development of Mössbauer spectrometers to increase velocity resolution up to 4096 channels (a high velocity resolution) in the spectrum leads to decrease in the instrumental (systematic) error on the velocity scale and better fit of complicated Mössbauer spectra due to increase in the number of spectral points (see technical advances in [4–6]). Study of meteor-

ites and its iron-bearing phases using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution demonstrated new possibilities in revealing data which could not be obtained from Mössbauer spectra measured with a low velocity resolution [7–20]. Therefore, in this work we consider further results of the study of some iron-bearing minerals from some meteorites obtained using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution.

2. Materials and methods

Fragments of Tsarev L5 and Farmington L5 equilibrated ordinary chondrites were used for preparation of powdered samples of the bulk meteorites. Olivine samples were mechanically extracted from fragments of Omolon and Seymchan the main-group pallasites and powdered with removing of magnetic fraction remains using magnet. A sample of schreibersite was mechanically extracted from the bulk fragment of Sikhote-Alin (IIAB) iron meteorite with further HCl treatment to remove residual kamacite $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni, Co})$. Four metal samples from visually different areas of saw-cut surface of the fragment of Chinga iron meteorite marked 1, 2, 3 and 5 were prepared in the form of powder in the same conditions. Powder samples for Mössbauer measurements were glued on aluminum foil free from iron with diameter of 2 cm. The thickness of all samples was within the limit of thin absorber.

All samples were characterized by X-ray diffraction using XRD-7000 powder diffractometer (Shimadzu) operated at 40 kV and 30 mA with Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation, STADI-P diffractometer

* Corresponding author at: Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg 620002, Russian Federation.

E-mail address: oshtrakh@mail.utnet.ru (M.I. Oshtrakh).

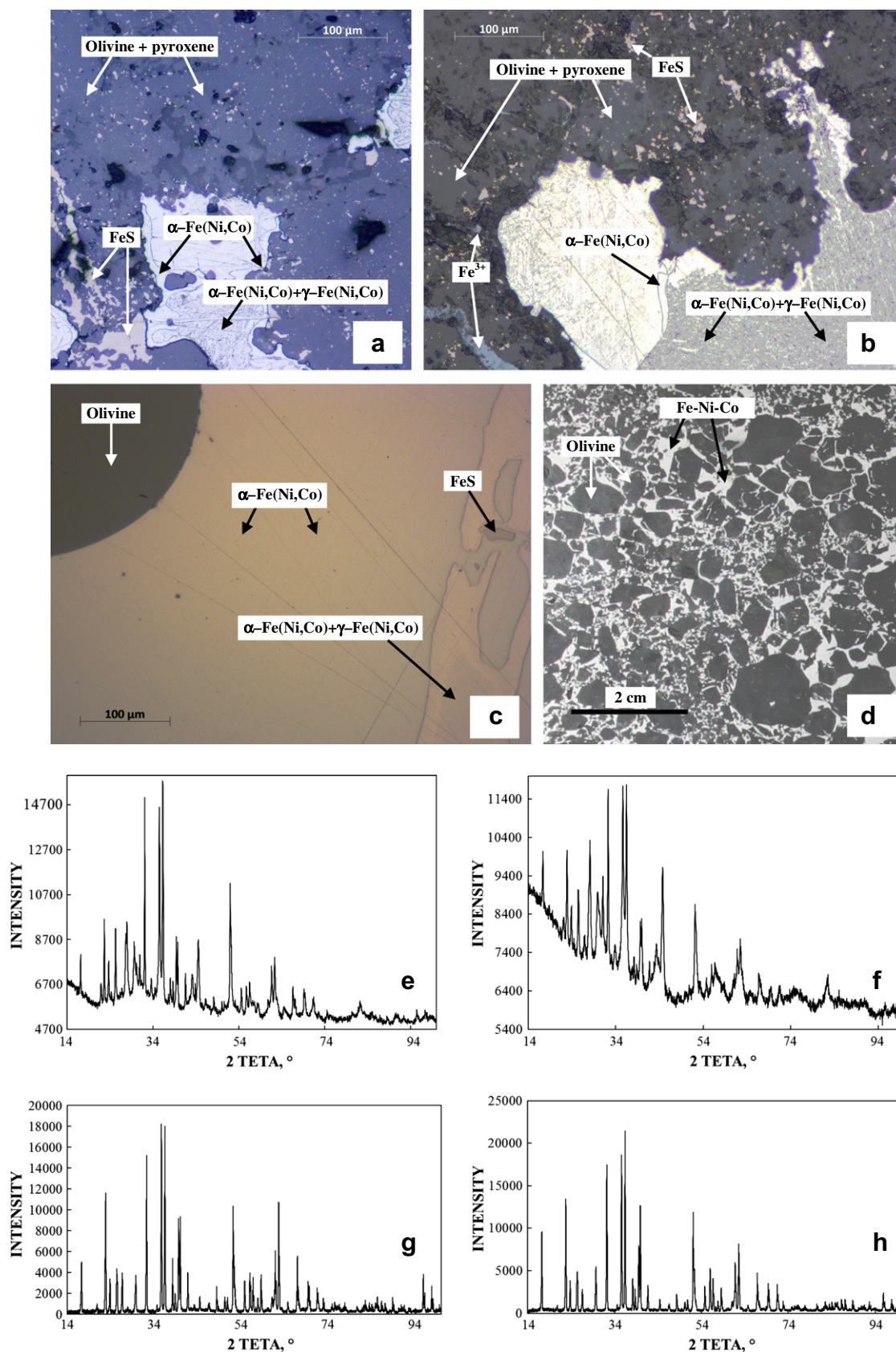


Fig. 1. Microphotographs of the slides of Farmington L5 (a), Tsarev L5 (b), Omolon (c) and Seymchan (d) meteorite fragments and XRD patterns of the powdered samples of Farmington L5 (e), Tsarev L5 (f), Omolon (g) and Seymchan (h) meteorite fragments.

with Cu $K\alpha_1$ radiation and X'Pert PRO MRD diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation for the phase control. Ordinary chondrites and palla-

sites were analyzed by metallography. Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersion spectroscopy (EDS) were used

for schreibersite and Chinga metal characterization using Philips 30XL with EDS and SIGMA VP (Carl Zeiss) with EDS microscopes.

Mössbauer spectra were measured using an automated precision Mössbauer spectrometric system built on the base of the SM-2201 spectrometer with a saw-tooth shape velocity reference signal formed using 4096 bits. Details and characteristics of this spectrometer and the system were given in [4–6]. The Mössbauer spectra were measured in transmission geometry with moving absorber in the cryostat at 295 and 90 K and recorded in 4096 channels. The 1.8×10^9 Bq ^{57}Co in rhodium matrix (Ritverc GmbH, St. Petersburg) was used at room temperature. Spectra of olivines from pallasites were measured in velocity range of about ± 4 mm/s with statistical count rate ranged from $\sim 1.9 \times 10^5$ to $\sim 2.4 \times 10^5$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varied from 63 to 74 in the spectra presented in 4096 channels. Mössbauer spectra of ordinary chondrites and schreibersite were measured in a larger velocity range (from ± 8 to ± 10 mm/s). For their analysis, these spectra were converted into 2048 channels by a consequent summation of two neighboring channels. Statistical count rate in the spectra presented in 2048 channels ranged from $\sim 8.1 \times 10^5$ to $\sim 4.2 \times 10^6$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varied from 117

to 220 for ordinary chondrites as well as $\sim 5.3 \times 10^5$ and $\sim 2.7 \times 10^6$ counts per channel with the signal-to-noise ratio of 26 and 40 for schreibersite at 90 and 295 K, respectively. Mössbauer spectra of Chinga metal samples were measured in a large velocity range of ± 8 mm/s at room temperature and remained in 4096 channels with statistical count rate ranged from $\sim 1.6 \times 10^6$ to $\sim 1.8 \times 10^6$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varied from 72 to 96. The spectra were computer fitted with the least squares procedure using UNIVEM-MS program with a Lorentzian line shape. The spectral parameters such as: isomer shift, δ , quadrupole splitting (quadrupole shift for magnetically split spectra), ΔE_Q , magnetic hyperfine field, H_{eff} , line width, Γ , relative subspectrum area, S , and statistical quality of the fit, χ^2 , were determined. An instrumental (systematic) error for each spectrum point was ± 0.5 channel (the velocity scale), the instrumental (systematic) error for the hyperfine parameters was ± 1 channel. The error for S did not exceed 10%. If an error calculated with the fitting procedure (fitting error) for these parameters exceeded the instrumental (systematic) error, we used the larger error instead. Criteria of the best fits were differential spectrum, χ^2 and physical meaning of parameters. Values of δ are given relative to α -Fe at 295 K.

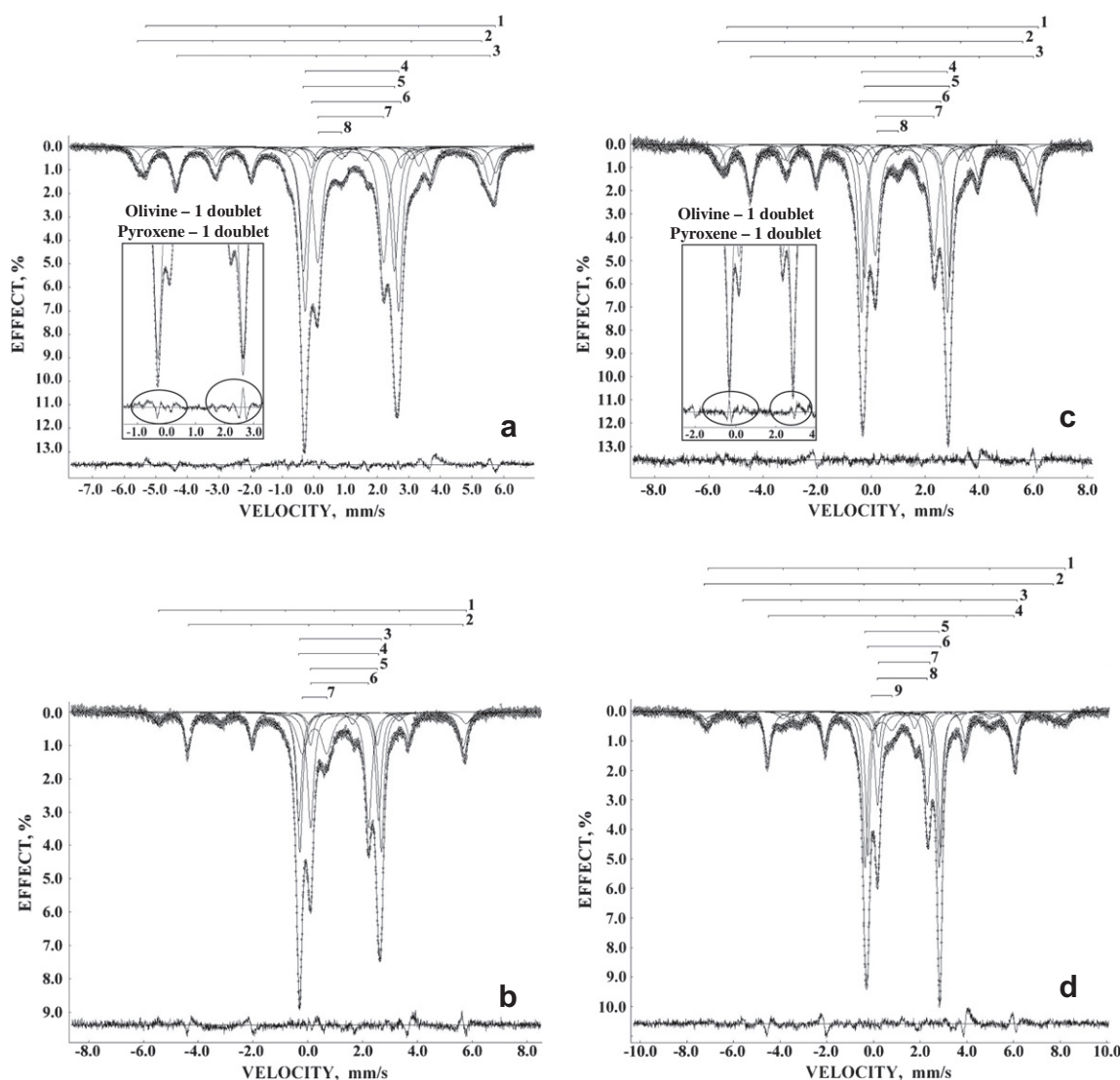


Fig. 2. Mössbauer spectra of Farmington L5 (a and c), Tsarev L5 (b and d) samples measured at 295 K (a and b) and 90 K (c and d) and presented in 2048 channels. Indicated components are the results of the best fits. Differential spectra are shown below.

3. Results and discussion

3.1. Olivines from Omolon and Seymchan pallasites and Farmington L5 and Tsarev L5 ordinary chondrites

The microphotographs of the slides of ordinary chondrites (Farmington L5 and Tsarev L5) and pallasites (Omolon and Seymchan) are shown in Fig. 1a–d. It is clearly seen in these microphotographs that Farmington L5 consists of metal phase formed by kamacite α -Fe(Ni, Co) and plessite structure α -Fe(Ni, Co) + γ -Fe(Ni, Co), silicate phase contained olivine $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ and pyroxene $(\text{Fe, Mg, Ca})\text{SiO}_3$, and troilite FeS while Tsarev L5 contains also a large amount of Fe^{3+} compound in addition to mentioned phases. The Omolon and Seymchan pallasites consist of metal and olivine grains, however, the grain size in Seymchan was significantly larger. It should be noted that both silicate phases contain two crystallographically non-equivalent six-fold octahedral sites for Fe^{2+} and Mg^{2+} denoted as M1 and M2. These sites in olivine and pyroxene are occupied by Fe^{2+} and Mg^{2+} ions in different ways (see [13]). The XRD patterns of Farmington L5, Tsarev L5 and olivines extracted from Omolon and Seymchan are shown in Fig. 1e–h. Their Rietveld analysis showed that ordinary chondrites have the same phase composition with olivine, pyroxene, troilite and metal phase, however, olivine content in Farmington L5 was found larger than in Tsarev L5. It was not possible to distinguish peaks related to Fe^{3+} compound in the XRD pattern for Tsarev L5 probably due to their coincidence with other more intensive peaks. The olivine

sample extracted from Omolon contains a mixture of three phases: the main phase of about 94 wt.% of $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ with orthorhombic crystal lattice parameters: $a = 10.2337(7) \text{ \AA}$, $b = 5.9969(5) \text{ \AA}$, $c = 4.7641(3) \text{ \AA}$, about 2 wt.% of FeS and about 4 wt.% of SiO_2 . The olivine sample extracted from Seymchan contains two phases: the main phase of about 97 wt.% of $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ with orthorhombic crystal lattice parameters: $a = 10.2267(7) \text{ \AA}$, $b = 5.9939(4) \text{ \AA}$, $c = 4.7623(3) \text{ \AA}$ and about 3 wt.% of SiO_2 . It is interesting that crystal lattice parameters a , b and c appeared to be different for olivines extracted from Omolon and Seymchan.

Mössbauer spectra of Farmington L5 and Tsarev L5 measured at 295 and 90 K are shown in Fig. 2. These spectra consisted of several magnetic sextets and quadrupole doublets correspondent to the main iron-bearing phases in ordinary chondrites. Mössbauer spectra of Farmington L5 and Tsarev L5 were fitted using one sextet for troilite component, one or two sextets to fit metal phase, two pairs of quadrupole doublets for both olivine and pyroxene components related to the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites in silicates, and one quadrupole doublet for ferric component for Farmington L5 spectra measured at 295 and 90 K and Tsarev L5 spectrum at 295 K and one quadrupole doublet and two magnetic sextets for Tsarev L5 spectrum at 90 K. The necessity of two pairs of quadrupole doublets for olivine and pyroxene components was confirmed by decrease in χ^2 values and improving of differential spectra in comparison with the fit using one quadrupole doublet for each olivine and pyroxene component. For instance, in the case of the fit of the Farmington L5 spectrum using one doublet for both

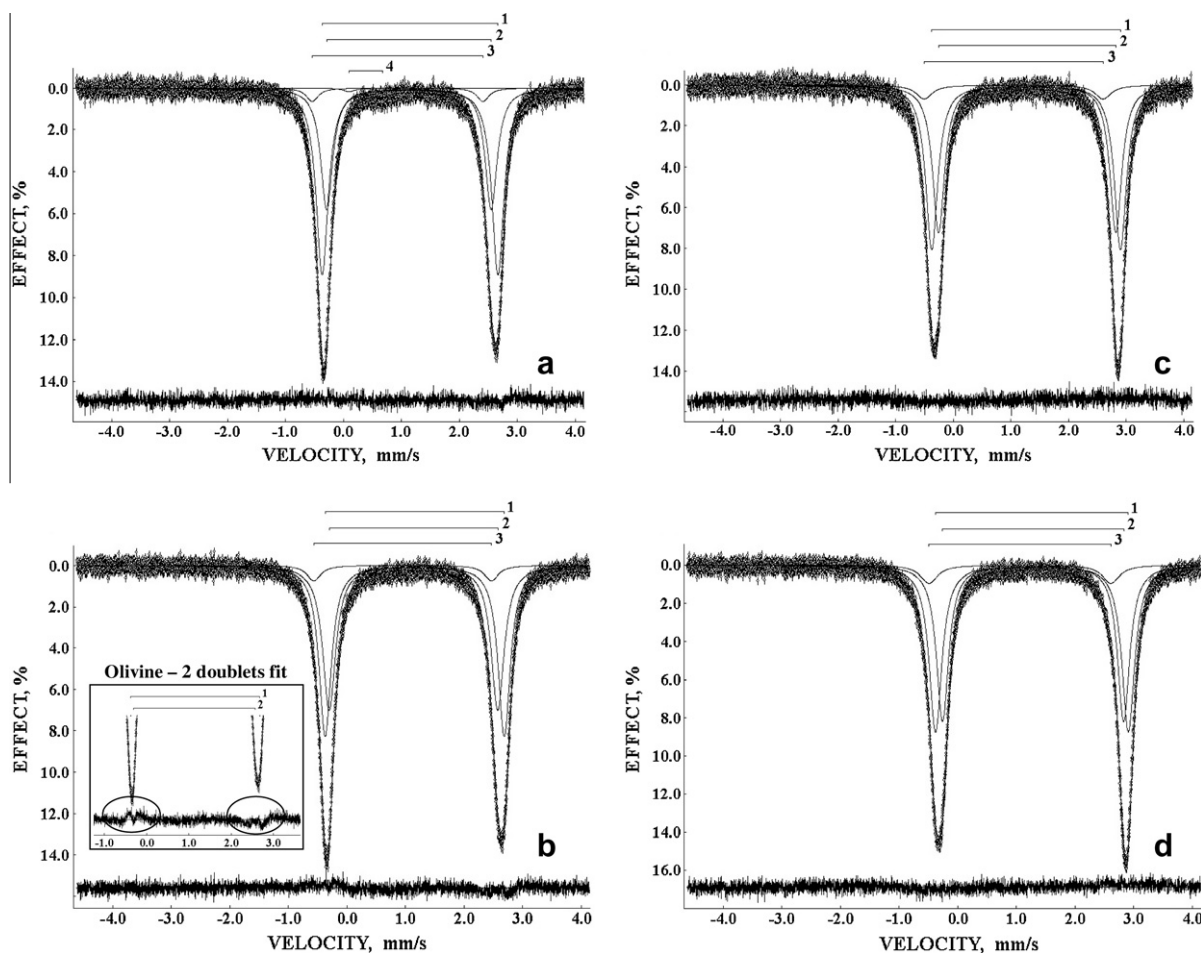


Fig. 3. Mössbauer spectra of olivine samples extracted from Omolon (a and c) and Seymchan (b and d) measured in 4096 channels at 295 K (a and b) and 90 K (c and d). Indicated components are the results of the best fits. Differential spectra are shown below.

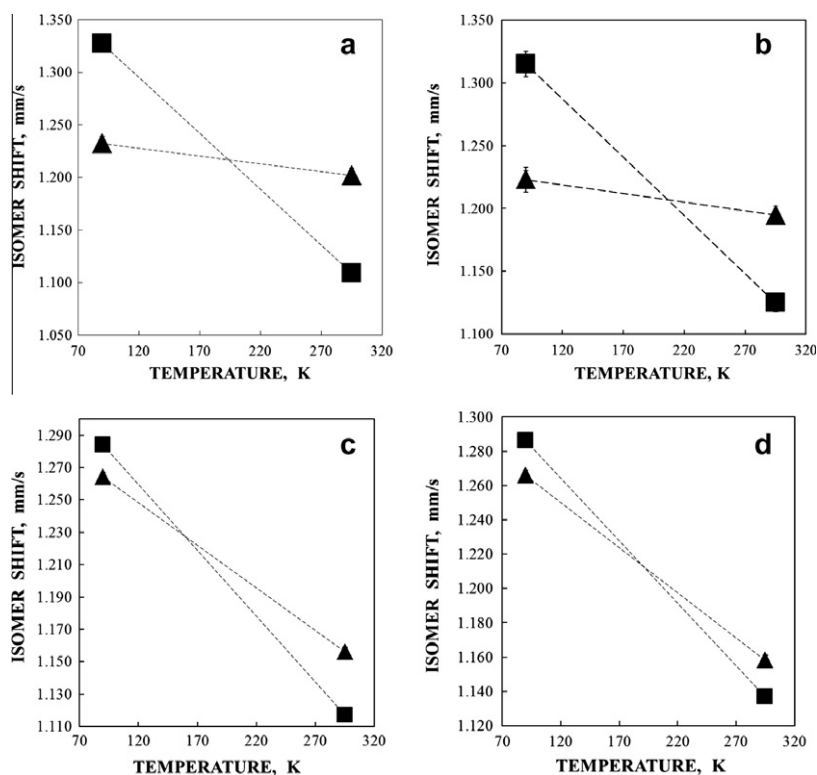


Fig. 4. Tendencies of isomer shift temperature dependences for the ^{57}Fe nuclei in the M1 (\blacktriangle) and M2 (\blacksquare) sites in meteoritic olivines: Farmington L5 (a), Tsarev L5 (b), Omolon (c) and Seymchan (d).

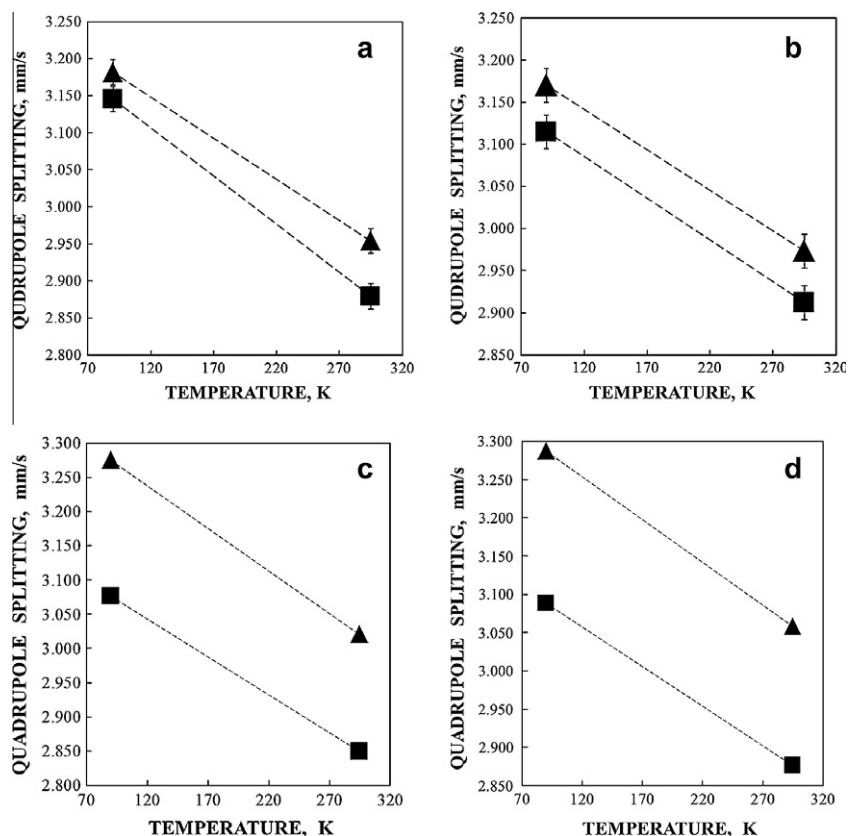


Fig. 5. Tendencies of quadrupole splitting temperature dependences for the ^{57}Fe nuclei in the M1 (\blacktriangle) and M2 (\blacksquare) sites in meteoritic olivines: Farmington L5 (a), Tsarev L5 (b), Omolon (c) and Seymchan (d).

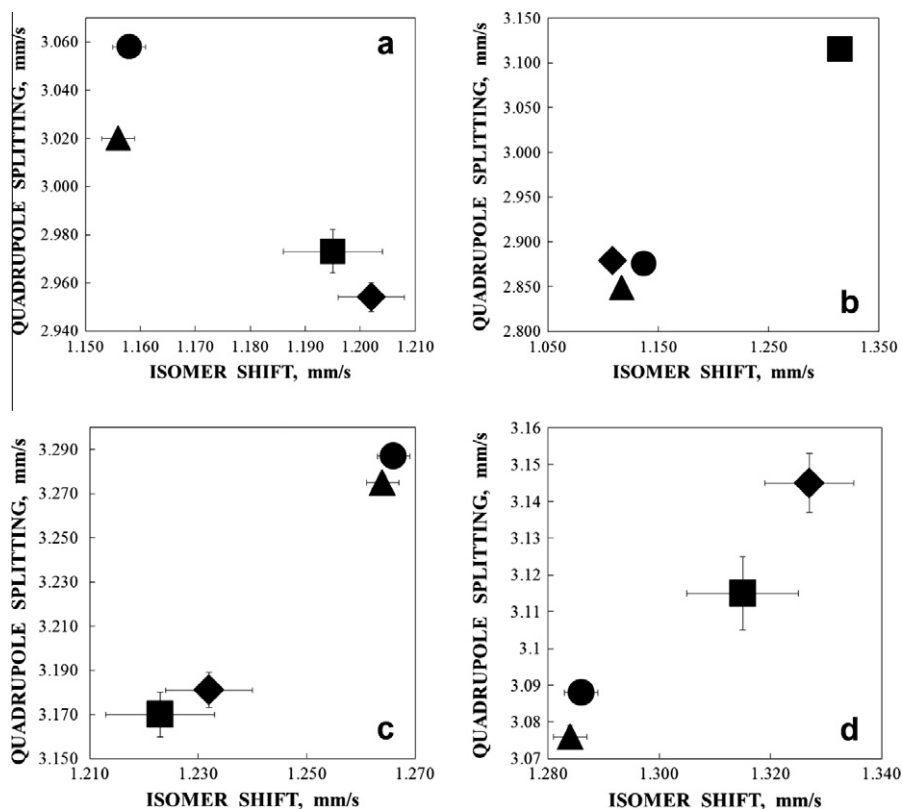


Fig. 6. Differences of Mössbauer hyperfine parameters for the ^{57}Fe nuclei in the M1 (a and c) and M2 (b and d) sites in meteoritic olivines at 295 K (a and b) and 90 K (c and d): Farmington L5 (◆), Tsarev L5 (■), Omolon (▲) and Seymchan (●).

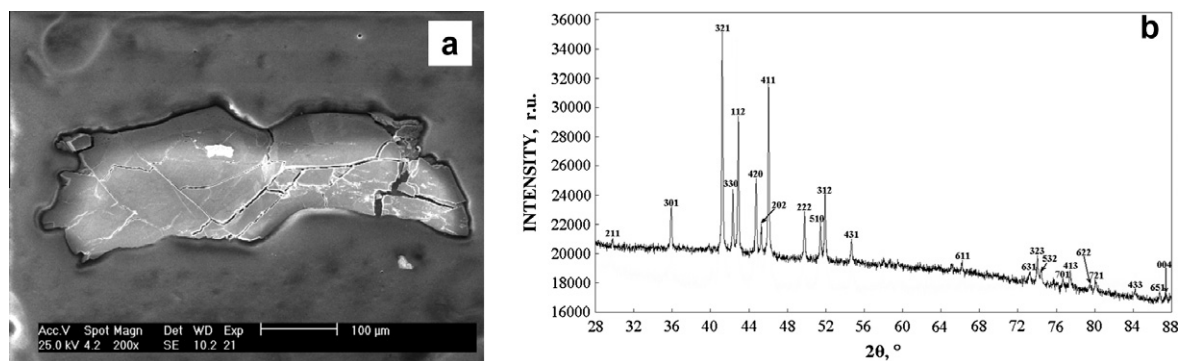


Fig. 7. Scanning electron microscopy image of schreibersite in kamacite matrix of Sikhote-Alin iron meteorite (a) and X-ray diffraction patterns of schreibersite extracted from Sikhote-Alin meteorite (b).

olivine and pyroxene the value of χ^2 was 7.16 while in the case of the best fit χ^2 was 3.51, a significant improving of differential spectra is clearly seen in Fig. 2a and b as well. As for olivine subspectra, the quadrupole doublet with larger S was assigned to the ^{57}Fe in the M1 sites while that with smaller S was assigned to the ^{57}Fe in the M2 sites due to well-known fact of slightly larger Fe^{2+} occupancy in the M1 sites of olivine [13].

Mössbauer spectra of olivines extracted from Omolon and Seymchan meteorites measured at 295 and 90 K are shown in Fig. 3. Mössbauer spectra were fitted with several numbers of quadrupole doublets. The best fit of the room temperature spectrum of olivine from Omolon demonstrated the presence of 4 components related to three ferrous (1–3) and one ferric (4) compounds. We suppose that the minor ferric compound ($S=1\%$) represents residual oxidized metal particles remained in olivine

after magnetic separation. The values of χ^2 for this spectrum different fits were 1.541 (1 doublet fit, deviation of χ^2 was 24.5 σ), 1.078 (2 doublets fit, deviation of χ^2 was 3.5 σ), 1.067 (3 doublets fit, deviation of χ^2 was 3.0 σ), and 0.975 (4 doublets fit, deviation of χ^2 was 1.1 σ). The differential spectra in these fits clear indicated the necessity of 4 quadrupole doublets for the best fit. In contrast, the Mössbauer spectrum of olivine from Omolon measured at 90 K was better fitted using 3 components only which were related to three ferrous compounds (1–3). It is possible that the minor ferric paramagnetic component after cooling down to 90 K transferred to magnetically split component with intensities of internal sextet lines within the spectral noise (the relative area of this six-line component should be about the same as paramagnetic doublet at 295 K, i.e. $\sim 1\%$) that is why we did not found this component in the spectrum measured in a small velocity range. It should be

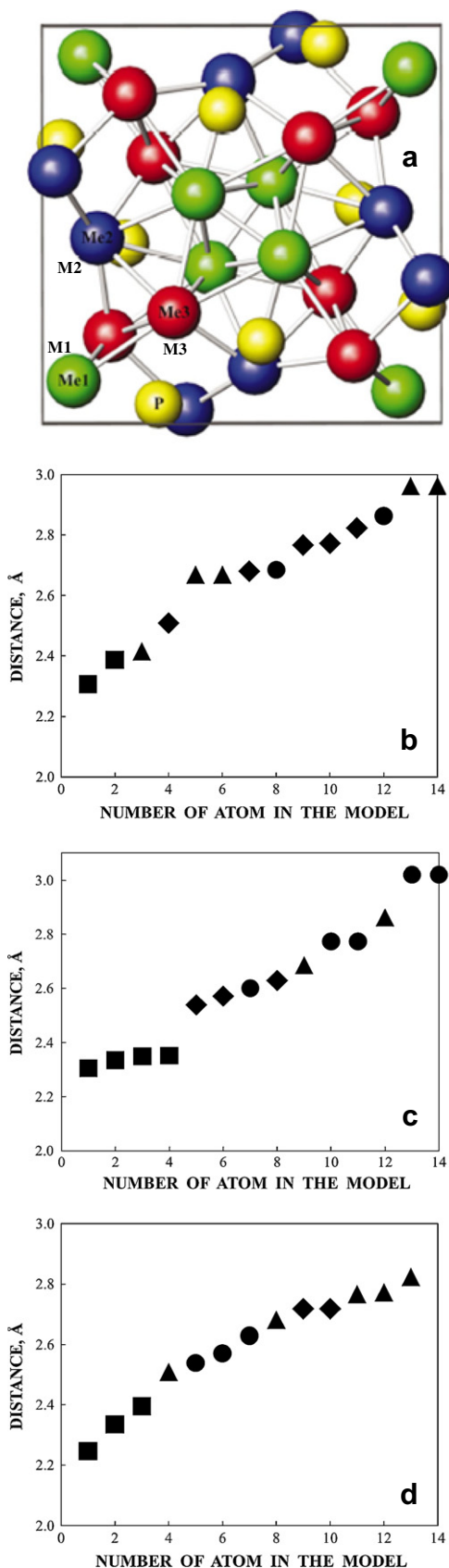


Fig. 8. Structural model of the unit cell in schreibersite from Sikhote-Alin iron meteorite (a) and local microenvironment of the M1 (b), M2 (c) and M3 (d) sites: ■ – P atom, ▲ – M1 site (Fe atom), ● – M2 site (Fe or Ni atoms), ◆ – M3 site (Fe or Ni atoms).

noted that the third additional minor component related to the unknown high spin ferrous compound was obtained from the fit of these spectra at both temperatures. The necessity of this minor component marked X was confirmed by comparison of the χ^2 values and differential spectra. For instance, a comparison of two fits of the room temperature Mössbauer spectrum of olivine extracted from Seymchan using two and three quadrupole doublets showed that the χ^2 values were 1.208 (deviation of χ^2 was 9.5 σ) and 1.106 (deviation of χ^2 was 4.8 σ), respectively, and differential spectrum became more linear for the three doublets fit (Fig. 3b). The components of Mössbauer spectra of olivine extracted from pallasites were related to the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites in the same way like the spectral components of olivine in ordinary chondrites. It should be noted that the minor ferrous component 3 (about 5–7%) was related to the distorted M1 sites (and denoted as M1a sites) on the basis of evaluation of the temperature of cation equilibrium distribution (see [17]).

The tendencies of temperature dependences of δ and ΔE_Q for olivines in ordinary chondrites and extracted from pallasites are shown in Figs. 4 and 5. The tendencies of δ temperature dependences for the ^{57}Fe in M1 and M2 sites of olivines demonstrated crossing in the range of about 150–230 K. It is well known that temperature dependence of δ is related to the second order Doppler shift. Therefore, this result indicates that the Debye temperature for the ^{57}Fe in different sites is different, i.e. the dynamic characteristics of the ^{57}Fe nuclei in the M1 and M2 sites are different. The values of ΔE_Q for the ^{57}Fe in the both M1 and M2 sites in the studied olivines characterize the high spin ferrous iron. Therefore, an increase of the electric field gradient with temperature decrease may be related to the presence of the low-lying electron terms which produce the electric field gradient with opposite sign than the ground one. It was interesting that the difference between ΔE_Q values for the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines in Farmington L5 and Tsarev L5 chondrites was significantly less than that for the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines extracted from Omolon and Seymchan pallasites. This finding indicates that Fe^{2+} microenvironment for the M1 and M2 sites of olivines in ordinary chondrites has less difference than that of olivines extracted from pallasites. Moreover, it was possible to distinguish different olivines in the plots of Mössbauer hyperfine parameters for the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines in bulk Farmington L5 and Tsarev L5 and extracted from Omolon and Seymchan pallasites (Fig. 6). This result indicates that the local environment in the M1 and M2 sites vary in olivines with different origin and correlates with XRD results for olivines from pallasites.

3.2. Schreibersite from Sikhote-Alin iron meteorite

SEM image of schreibersite macroinclusion in kamacite matrix of Sikhote-Alin iron meteorite is shown in Fig. 7a. EDS showed that the average Fe and Ni concentration ratio in schreibersite was of 64%:36%. XRD patterns of schreibersite extracted from Sikhote-Alin meteorite are shown in Fig. 7b. These data showed that schreibersite has tetragonal space group $I4$ with the unit cell parameters $a = 9.049(8) \text{ \AA}$ and $c = 4.461(8) \text{ \AA}$ with three crystallographically different sites for metal atoms denoted as M1, M2 and M3 and the unit cell with 8 atoms in each site (see Fig. 8a). Previous study [19] was performed on the basis of the model [21] suggesting the magnetic moment splitting of about $0.1 \mu_B$ for each site in iron phosphide as a reason of two sextets related to the ^{57}Fe in each M1, M2 and M3 site. Therefore, Mössbauer spectra of schreibersite presented in 1024 channels were fitted using six magnetic sextets each pair of which was related to the ^{57}Fe in the M1, M2 and M3 sites. However, in contrast to iron phosphide the sample of iron

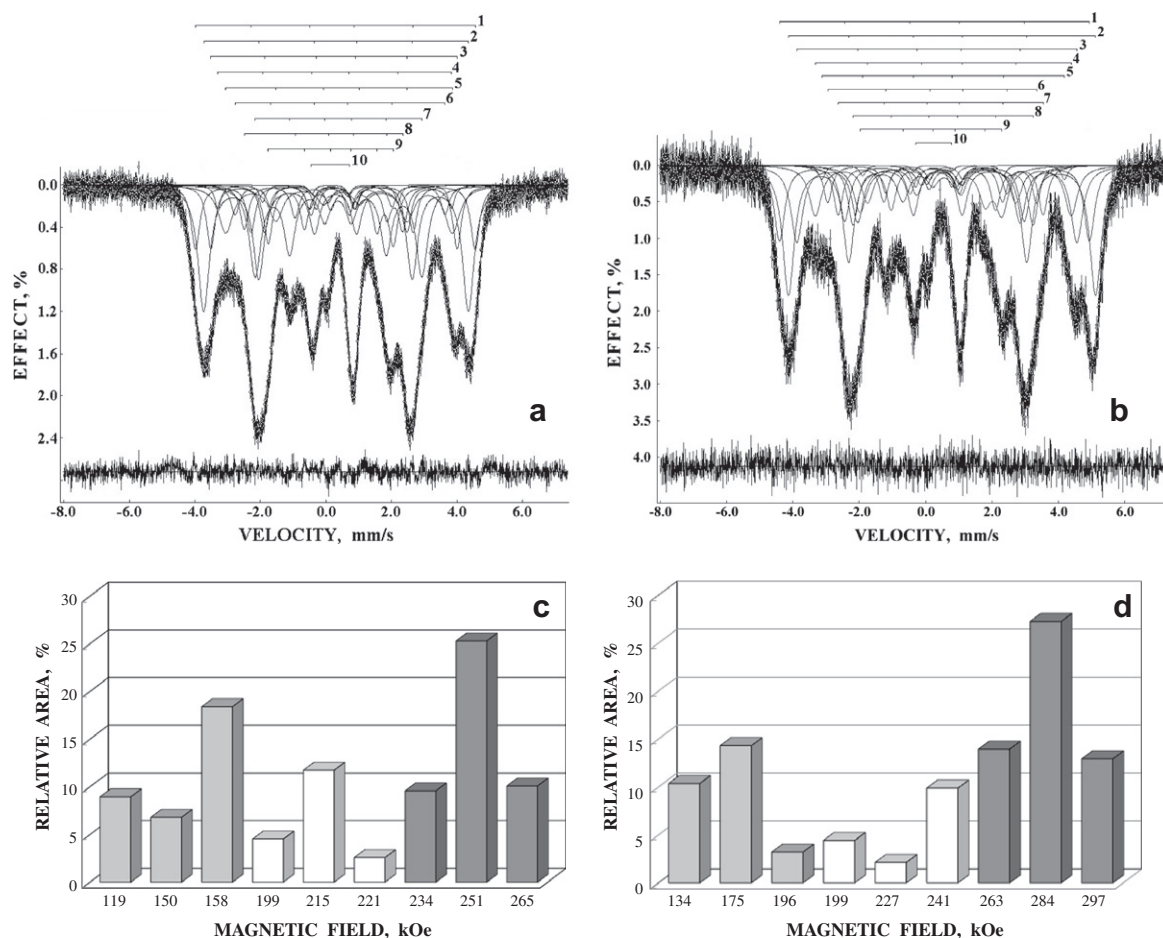


Fig. 9. Mössbauer spectra of schreibersite from Sikhote-Alin iron meteorite measured at 295 K (a) and 90 K (b) and presented in 2048 channels, indicated components are the results of the better fits, differential spectra are shown below, and histograms of relative areas of magnetic components obtained by the fit from Mössbauer spectra measured at 295 K (c) and 90 K (d): ■ – components related to the M1 sites, □ – components related to the M2 sites, ▨ – components related to the M3 sites.

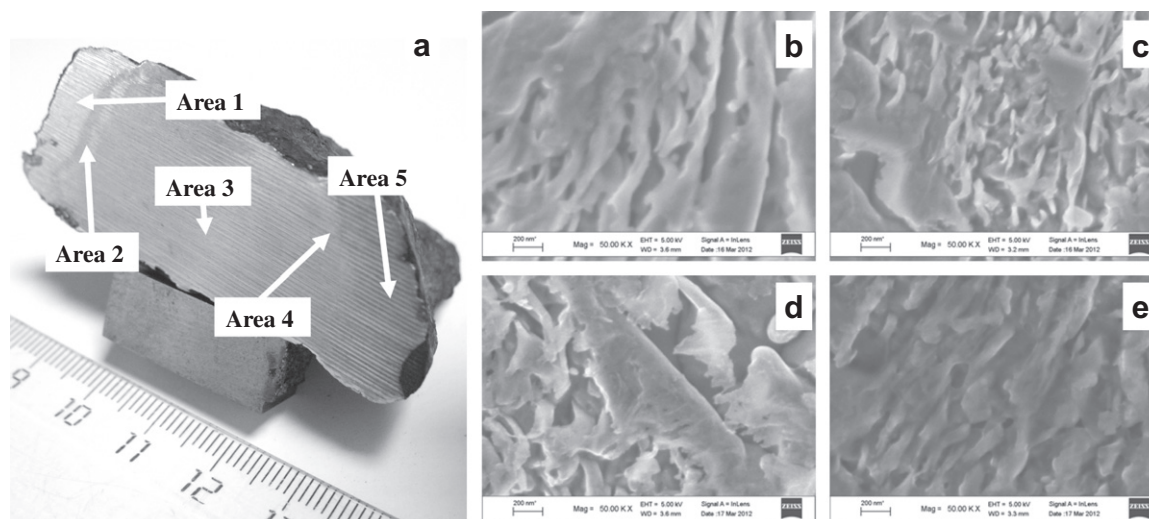


Fig. 10. Different areas on the saw-cut surface of Chinga metal meteorite fragment (a) and scanning electron microscopy images of Chinga fragment areas 1 (b), 2 (c), 3 (d) and 5 (e).

nickel phosphide has additional variations in Fe and Ni occupations of the M2 and M3 sites (M1 site in schreibersite is occupied by Fe atoms only). We evaluated the local microenvironments for each

non-equivalent site within the sphere with radius of 3.0 Å (Fig. 8b–d). This result clearly indicates that it takes to take into account the Fe and Ni occupation probabilities for the M2 and M3

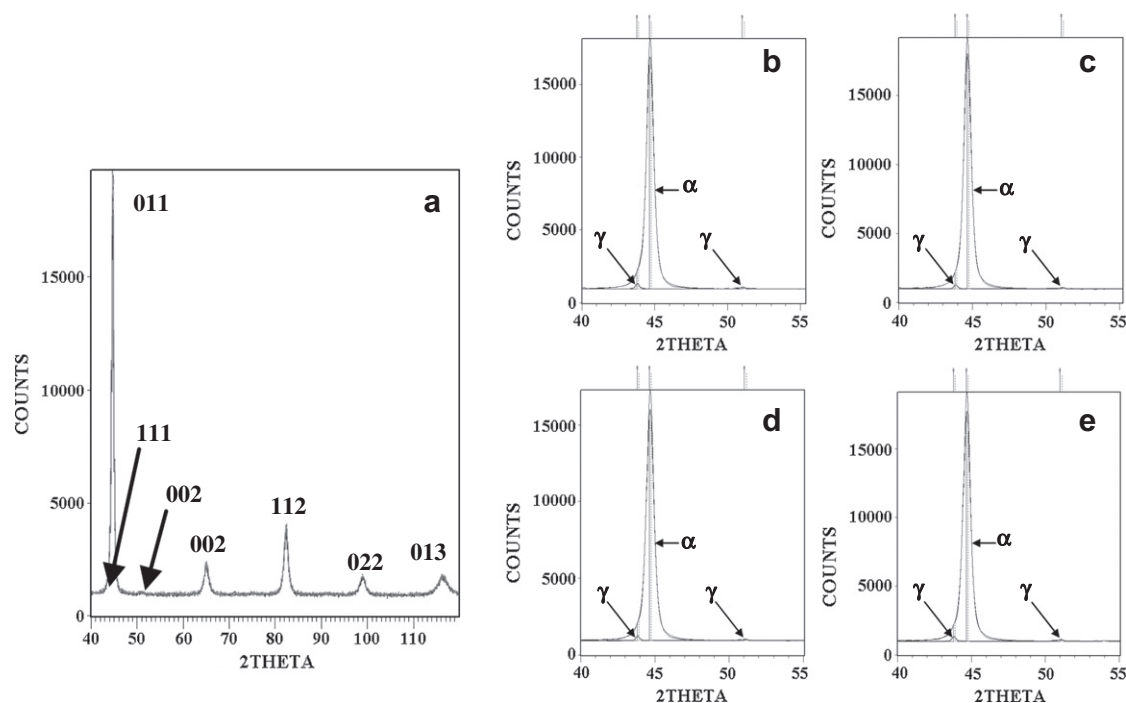


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Chinga metal areas (a) and revealing of γ -Fe(Ni, Co) phase in Chinga metal areas 1 (b), 2 (c), 3 (d) and 5 (e) using the full profile Rietveld analysis: α - α -Fe(Ni, Co) phase, γ - γ -Fe(Ni, Co) phase.

sites in local microenvironment of each site. Therefore, Mössbauer spectra of schreibersite measured at 295 and 90 K and presented in 2048 channels were evaluated using nine magnetic sextets (Fig. 9a and b). These fits were better than previous ones made in [19] that can be clearly seen by comparison of differential spectra. To evaluate these results we considered the first approach in which the largest values of H_{eff} were related to the ^{57}Fe in the M1 sites, the medium values of H_{eff} were related to the ^{57}Fe in the M2 sites and the lowest values of H_{eff} were related to the ^{57}Fe in the M3 sites. The histograms of relative areas for magnetic components obtained at 295 and 90 K are shown in Fig. 9c and d. The total relative areas for each site were: $S_{\text{M1}} = 46\%$, $S_{\text{M2}} = 19\%$ and $S_{\text{M3}} = 35\%$ at 295 K and $S_{\text{M1}} = 54\%$, $S_{\text{M2}} = 16\%$ and $S_{\text{M3}} = 28\%$ at 90 K. The values of both S_{M1} and S_{M2} obtained at two temperatures were within the error (the Fe and Ni occupations cannot vary with temperature while redistribution of magnetic moments may take place). Thus, new results demonstrated the necessity to accounting for either magnetic moment splitting for the ^{57}Fe in the M1, M2 and M3 sites (model [21]) or probabilities of different Fe and Ni occupations of the M2 and M3 sites in the local microenvironments of the M1, M2 and M3 sites in the study of schreibersite, $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$, using Mössbauer spectroscopy.

3.3. Visually different areas on the saw-cut surface of Chinga metal meteorite

Saw-cut surface of the fragment of Chinga metal meteorite demonstrated several visually different areas which we denoted area 1, area 2 and so on till area 5 (Fig. 10a). The nature of these areas was unknown. We studied these areas except area 4 due to its very thin zone. SEM images of these areas are shown in Fig. 10b–e. These images demonstrated complicated metal phase composition with some morphological differences and variations of dimension of phase regions in different Chinga areas. EDS demonstrated that Ni concentration was in the range of ~ 17.5 – 18.0 at.% for all areas. XRD patterns of studied metal from various

Chinga areas were the same visually (Fig. 11a). The unit cell parameters were the same within the errors for each area. The tetragonal distortion observed on the basis of the line width was related to the presence of martensite α_2 -Fe(Ni, Co) phase. However, it was possible to reveal small amount of taenite, γ -Fe(Ni, Co) phase, in addition to the main α -Fe(Ni, Co) phase using the full profile Rietveld analysis (Fig. 11b–e). Moreover, the amount of γ -Fe(Ni, Co) phase was different in different areas: 2.6% (1), 1.5% (2), 1.8% (3) and 2.3% (5) (structural refinement was reached with χ^2 values in the range of 1.32–1.81 and Bragg factor in the range of 0.61–0.81).

Mössbauer spectra of metal samples from different areas of Chinga meteorite are shown in Fig. 12a–d. These spectra are similar asymmetric six-line patterns resulting from superposition of a large number of magnetic sextets. These spectra were better fitted using the same model of nine magnetic sextets parameters of which appeared to be different for different Chinga areas. It should be noted that differential spectra showed different quality of the fit of the central part of these spectra (between -1 mm/s and $+2$ mm/s). However, additional sextet did not improve the quality of fit. It was interesting to observe differences in the shape of the most negative velocity peak of Mössbauer spectra of various Chinga meteorite areas presented in a scaled-up velocity scale (Fig. 12e–h). The main differences can be clearly seen for the first line shape of the spectrum of the sample from area 3. The difference in Mössbauer hyperfine parameters and relative areas for obtained magnetic sextets for studied samples is clearly seen in the histograms in Fig. 13. These results may be related to some variations in metal phase local composition and small variations in Ni concentration (its redistribution within the total equal concentration). It is possible that this variation in Ni concentration may be for micron-sized regions of kamacite α -Fe(Ni, Co) or martensite α_2 -Fe(Ni, Co) phase mainly. The lowest magnetic field components obtained from all spectra (305–309 kOe and 323–326 kOe) may be related to γ -Fe(Ni, Co) phase regions with different Ni concentration. Thus, Mössbauer spectra showed some differences in the spectral line shapes and results of the better fit using nine magnetic sextets.

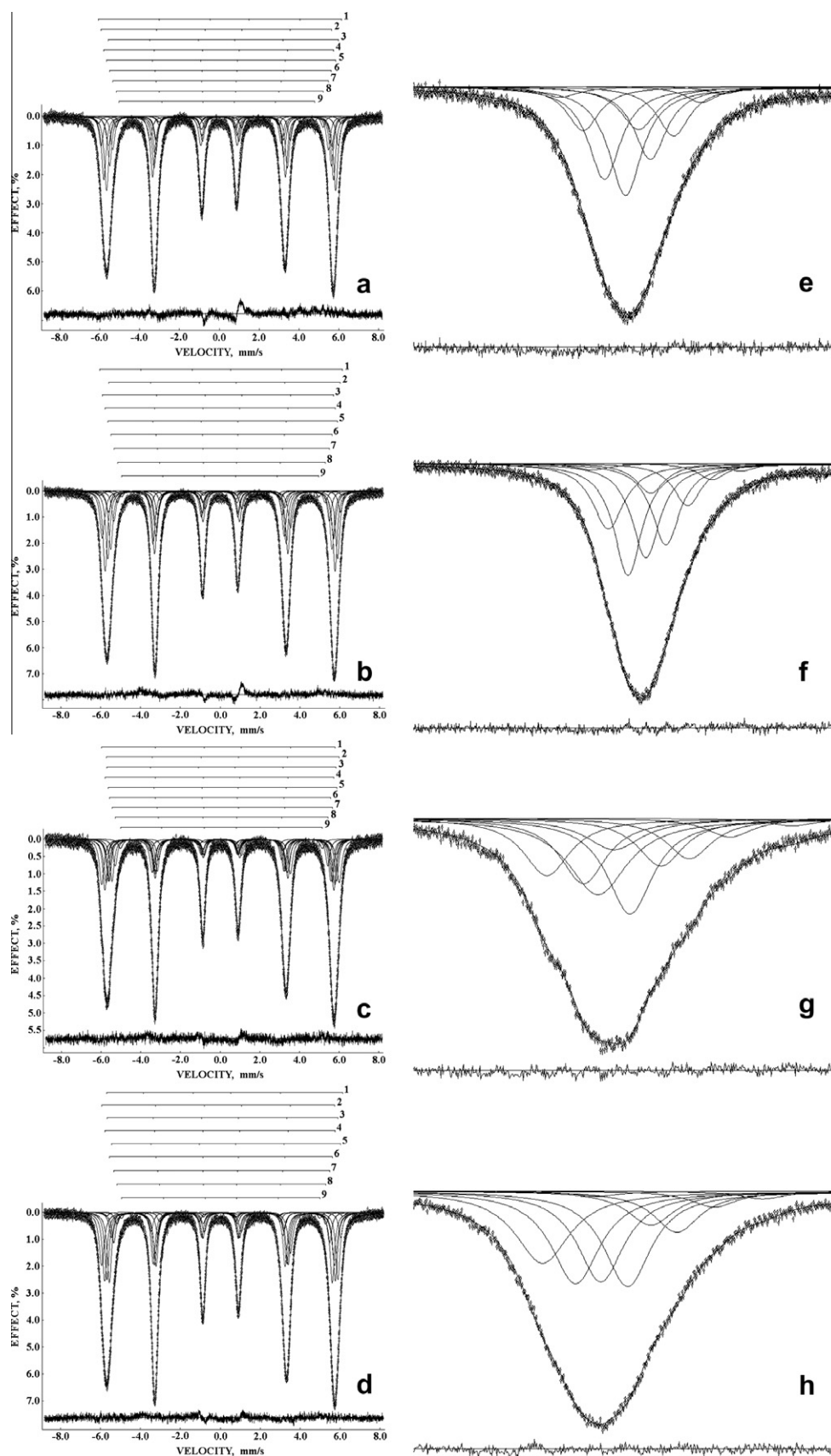


Fig. 12. Mössbauer spectra of Chinga metal samples obtained from the areas 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 5 (d) measured at $T = 295$ K in 4096 channels and correspondent shape of the most negative velocity peak in the large scale: areas 1 (e), 2 (f), 3 (g) and 5 (h). Indicated components are the result of the better fit. Differential spectra are shown below.

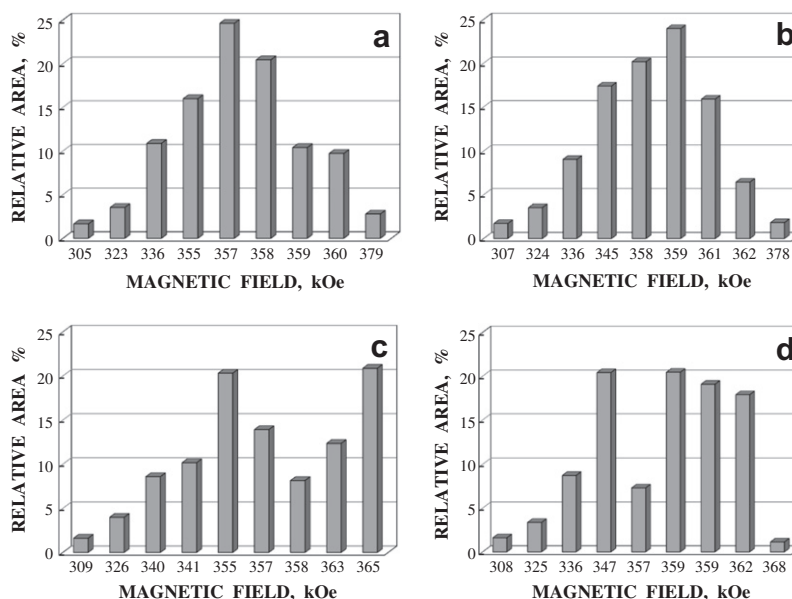


Fig. 13. Differences of the histograms of relative areas of magnetic sextets obtained from the better fit of Mössbauer spectra of Chinga metal taken from the areas 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 5 (d).

Differences in the values of H_{eff} and S for spectral components may be related to the differences in the Fe–Ni phase composition and local Ni concentration in Chinga metal local microstructures.

4. Conclusion

Further application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution for study of iron-bearing minerals in meteorites demonstrated again new possibilities in revealing of spectral components which cannot be obtained using the low velocity resolution Mössbauer spectroscopy. In the present study it was possible to observe small variation in hyperfine parameters of the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines in ordinary chondrites and pallasites indicated small structural variations in local environments of these sites in olivines with different origin. The study of schreibersite extracted from Sikhote-Alin iron meteorite, an iron nickel phosphide with three nonequivalent sites M1, M2 and M3, showed that it takes to account for different probabilities of Fe and Ni occupations of these sites in local microenvironments of each site in addition to ^{57}Fe magnetic moment splitting; however, further investigation is required. Finally, study of metal powders taken from visually different areas on the saw-cut surface of Chinga iron meteorite showed complicated metal structure and differences in Mössbauer parameters which may be related to the variations in metal phase composition and Ni concentration in micron-sized $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, $\alpha_2\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ and $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ phases while the nature of these differences is not clear yet. Finally, these studies demonstrated that increase in the spectra measurement time in the case of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution may be compensated by measurement of Mössbauer spectra with significantly better quality and revealing new information about studying materials.

Acknowledgement

This work was supported in part by the basic financing from the Ministry of Science and Education of Russian Federation and the

Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contract Nos. 14.740.11.1006 and P1154).

References

- [1] E.L. Sprenkel-Segel, S.S. Hanna, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964) 1913.
- [2] R.B. Scorzelli, *Hyperfine Interact.* 66 (1991) 249.
- [3] M.D. Dyar, D.G. Agresti, M.W. Schaefer, C.A. Grant, E.C. Sklute, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34 (2006) 83.
- [4] M.I. Oshtrakh, V.A. Semionkin, O.B. Milder, E.G. Novikov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281 (2009) 63.
- [5] V.A. Semionkin, M.I. Oshtrakh, O.B. Milder, E.G. Novikov, *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 74 (2010) 416.
- [6] M.I. Oshtrakh, V.A. Semionkin, *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.020>.
- [7] E.V. Zhiganova, V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh, *Phys. Status Solidi A* 204 (2007) 1185.
- [8] M.I. Oshtrakh, E.V. Petrova, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 177 (2007) 65.
- [9] M.I. Oshtrakh, V.I. Grokhovsky, K.A. Uymina, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 177 (2007) 73.
- [10] E.V. Petrova, M.I. Oshtrakh, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 177 (2007) 81.
- [11] V.I. Grokhovsky, E.V. Zhiganova, M.Yu. Larionov, K.A. Uymina, M.I. Oshtrakh, *Phys. Met. Metallogr.* 105 (2008) 177.
- [12] E.V. Petrova, M.I. Oshtrakh, V.I. Grokhovsky, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1790.
- [13] M.I. Oshtrakh, E. V Petrova, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Meteorit. Planet. Sci.* 43 (2008) 941.
- [14] M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 186 (2008) 53.
- [15] M.I. Oshtrakh, E.V. Petrova, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 186 (2008) 61.
- [16] V.I. Grokhovsky, M.I. Oshtrakh, E.V. Petrova, M.Yu. Larionov, K.A. Uymina, V.A. Semionkin, *Eur. J. Mineral.* 21 (2009) 51.
- [17] D.G. Patrusheva, M.I. Oshtrakh, E.V. Petrova, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Hyperfine Interact.* 197 (2010) 295.
- [18] M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *J. Alloys Compos.* 509 (2011) 1781.
- [19] M.I. Oshtrakh, M.Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *J. Mol. Struct.* 993 (2011) 38.
- [20] M.I. Oshtrakh, M. Yu. Larionov, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 373.
- [21] E.J. Lisher, C. Wilkinson, T. Ericsson, L. Haggstrom, L. Lundgren, R. Wappling, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 1344.

Variations in quadrupole splitting of the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of meteoritic olivines with different origin

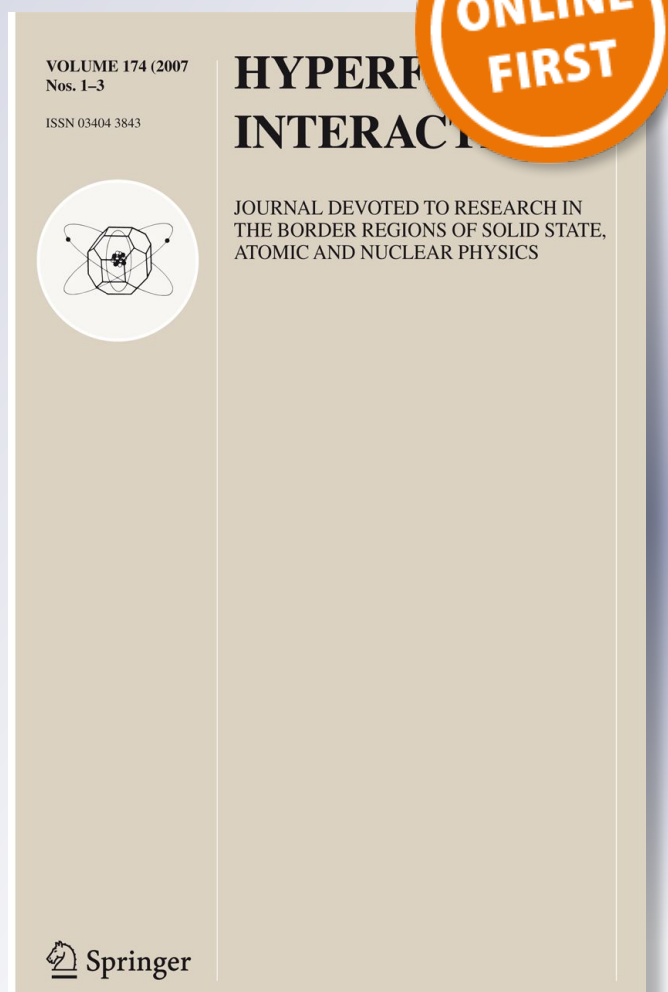
**M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova,
V. I. Grokhovsky & V. A. Semionkin**

Hyperfine Interactions

ISSN 0304-3843

Hyperfine Interact

DOI 10.1007/s10751-012-0694-4



Variations in quadrupole splitting of the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of meteoritic olivines with different origin

M. I. Oshtrakh · E. V. Petrova ·
V. I. Grokhovsky · V. A. Semionkin

© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract A comparative study of meteoritic olivine in bulk samples of Farmington L5 and Tsarev L5 ordinary chondrites and extracted from Omolon and Seymchan the main-group pallasites was performed using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. Mössbauer spectra for each specimen were measured at 295 and 90 K. Mössbauer spectral components related to the ^{57}Fe in crystallographically non-equivalent sites M1 and M2 in olivines were determined and their Mössbauer hyperfine parameters were evaluated. It was found small variations of quadrupole splitting for the ^{57}Fe in both the M1 and M2 sites of olivines in bulk ordinary chondrites and olivines extracted from pallasites.

Keywords Mössbauer spectroscopy · Quadrupole splitting · Meteorites · Olivine

1 Introduction

Olivine $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ is a widely-spread rock-forming mineral in terrestrial and extraterrestrial matter. Olivine contains two crystallographically non-equivalent six-fold octahedral sites for Fe^{2+} and Mg^{2+} denoted as M1 and M2. These sites in olivine are occupied by Fe^{2+} and Mg^{2+} ions in different ways. The iron state in both sites of olivine with different origin is of interest because it may contain information about possible variations in the iron environment related to the olivine origin. Mössbauer spectroscopy was successfully applied for study various olivines. Studies of natural

M. I. Oshtrakh (✉) · E. V. Petrova · V. I. Grokhovsky · V. A. Semionkin
Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control,
Institute of Physics and Technology, Ural Federal University,
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation
e-mail: oshtrakh@mail.utnet.ru, oshtrakh@gmail.com

M. I. Oshtrakh · V. I. Grokhovsky · V. A. Semionkin
Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology,
Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

(terrestrial) and synthetic olivines demonstrated the presence of two quadrupole doublets in Mössbauer spectra which were related to the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites [1–4]. However, in the case of olivine in bulk meteorites the Mössbauer spectra of various meteorites were fitted using one quadrupole doublet for olivine component (see, for instance, [5, 6]). Application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in meteorite studies showed some new results which were not possible to obtain from the spectra measured with a low velocity resolution using conventional spectrometers [7–9]. In the present work we consider the results of comparative study of the iron state in the M1 and M2 sites of olivines in two bulk ordinary chondrites and olivines extracted from two pallasites using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution at 295 and 90 K.

2 Experimental

Fragments of the Tsarev L5 and Farmington L5 equilibrated ordinary chondrites were used for preparation of powdered samples of the bulk meteorites. Fayalite (Fa or Fe_2SiO_4) content in olivine was 24.3 % (Tsarev L5) [10] and 23 % (Farmington L5) [11]. Olivine samples were mechanically extracted from fragments of the Omolon and Seymchan the main-group pallasites and powdered with removing of magnetic fraction remains using magnet. Fa content in olivine was 12.3 % (Omolon) [12] and 11.3 % (Seymchan) [13]. Chondrites and olivine powders were glued on aluminum foil free from iron with diameter of 2 cm. The thickness of the samples was within the limit of thin absorber. Meteorite powders were analyzed by X-ray diffraction using X'Pert PRO MRD diffractometer with CuK_α radiation for the phase control.

Mössbauer spectra were measured using an automated precision Mössbauer spectrometric system built on the base of the SM-2201 spectrometer with a saw-tooth shape velocity reference signal formed using 4096 bits. Details and characteristics of this spectrometer and the system were given elsewhere [14, 15]. The Mössbauer spectra were measured in transmission geometry with moving absorber in the cryostat at 295 and 90 K and recorded in 4096 channels. The 1.8×10^9 Bq ^{57}Co in rhodium matrix (Ritverc GmbH, St. Petersburg) was used at room temperature. Spectra of olivines from pallasites were measured in velocity range of about ± 4 mm/s with statistical count rate ranged from $\sim 1.9 \times 10^5$ to $\sim 2.4 \times 10^5$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varied from 63 to 74 in the spectra presented in 4096 channels. Mössbauer spectra of ordinary chondrites were measured in a larger velocity range (± 8 – 10 mm/s). For their analysis, chondrite spectra were converted into 2048 channels by a consequent summation of two neighboring channels. Statistical count rate in the spectra presented in 2048 channels ranged from $\sim 8.1 \times 10^5$ to $\sim 4.2 \times 10^6$ counts per channel and the signal-to-noise ratio varied from 117 to 220. The spectra were computer fitted with the least squares procedure using UNIVEM-MS program (from the Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don) with a Lorentzian line shape. The spectral parameters such as: isomer shift, δ , quadrupole splitting (quadrupole shift for magnetically split spectra), ΔE_Q , magnetic hyperfine field, H_{eff} , line width, Γ , relative subspectrum area, S , and statistical quality of the fit, χ^2 , were determined. An instrumental (systematic) error for each spectrum point was ± 0.5 channel (the velocity scale), the instrumental (systematic)

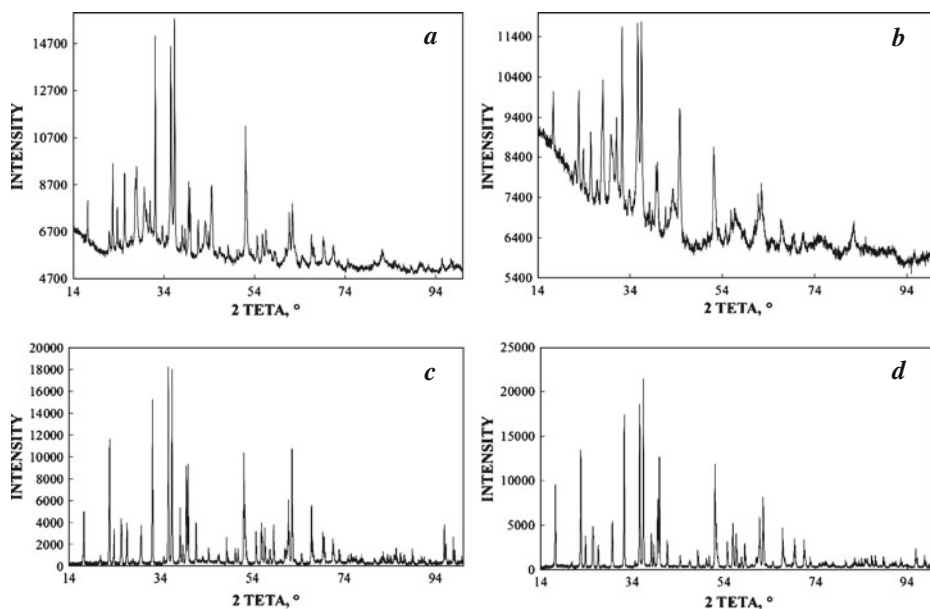


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the powdered samples of Farmington L5 (**a**) and Tsarev L5 (**b**) ordinary chondrites fragments and olivine extracted from Omolon (**c**) and Seymchan (**d**) meteorites

error for the hyperfine parameters was ± 1 channel. If an error calculated with the fitting procedure (fitting error) for these parameters exceeded the instrumental (systematic) error we used the larger error instead. Values of δ are given relative to $\alpha\text{-Fe}$ at 295 K.

3 Results and discussion

The XRD patterns of Farmington L5, Tsarev L5 and olivines extracted from Omolon and Seymchan are shown in Fig. 1. Their analysis showed that ordinary chondrites have the same phase composition with olivine, pyroxene, troilite and metal phase, however, olivine content in Farmington L5 was found larger than that in Tsarev L5. It was not possible to distinguish peaks related to Fe^{3+} compound in the XRD pattern for Tsarev L5 probably due to their coincidence with other more intensive peaks. The olivine sample extracted from Omolon contains a mixture of three phases: the main phase of $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ was about 94 wt.%, FeS was about 2 wt.% and SiO_2 was about 4 wt.%. The olivine sample extracted from Seymchan contains two phases: the main phase of $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ was about 97 wt.% and SiO_2 was about 3 wt.%.

Mössbauer spectra of the Farmington L5 and Tsarev L5 ordinary chondrites were measured at 295 and 90 K and converted into 2048 channels. These spectra consisted of several magnetic sextets and quadrupole doublets corresponding to the main phases in chondrites (the room temperature spectrum of Farmington L5 is shown in Fig. 2a). To fit the room temperature spectra we used one sextet for troilite component, one or two sextets to fit metal phase component, two pairs of quadrupole

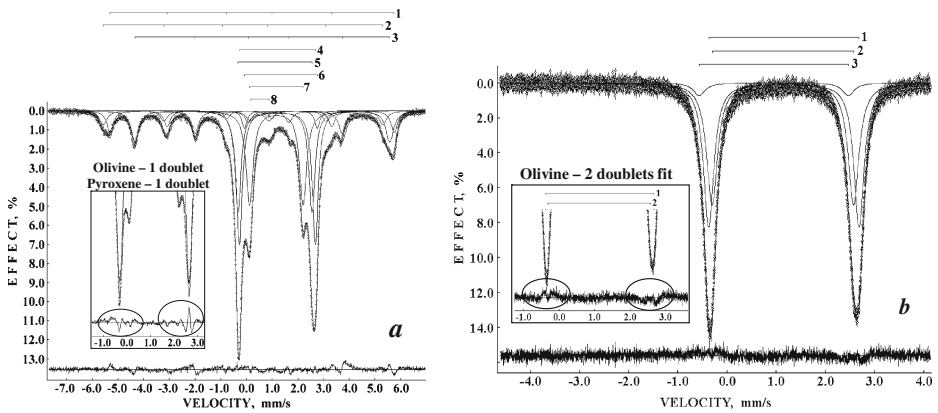


Fig. 2 Mössbauer spectra of Farmington L5 (**a**) and olivine from Seymchan (**b**) measured at 295 K. Indicated components are the result of the best fit. The differential spectra are presented below

doublets were used to fit both olivine and pyroxene components taking into account the ^{57}Fe occupation of the M1 and M2 sites in silicates, and one quadrupole doublet for ferric component. The necessity of two pairs of quadrupole doublets for olivine and pyroxene components fit was confirmed by decrease of χ^2 values and improving of differential spectra in comparison with the fit using one quadrupole doublet for each olivine and pyroxene components. For instance, in the case of the fit of the Farmington L5 spectrum (Fig. 2a) using one doublet for both olivine and pyroxene the value of χ^2 was 7.16 while in the case of the best fit χ^2 was 3.51, a significant improving of differential spectrum is clearly seen in this figure as well. As for olivine subspectra, the quadrupole doublet with larger S was assigned to the ^{57}Fe in the M1 sites while that with smaller S was assigned to the ^{57}Fe in the M2 sites due to well-known fact of slightly larger Fe^{2+} occupancy in the M1 sites of olivine [2].

Mössbauer spectra of olivines extracted from Omolon and Seymchan meteorites look like asymmetric doublets with inverse peaks intensities at 295 and 90 K (see the room temperature spectrum of olivine from Seymchan in Fig. 2b). It was shown earlier [16] that small contribution from the troilite sextet (peaks 3 and 4 were in fact within the noise) in the spectra of olivine extracted from Omolon measured in small velocity range can be neglected. Mössbauer spectra were fitted with several numbers of quadrupole doublets. It should be noted that in the case of extracted olivines the third additional minor component related to the high spin ferrous compound was observed in the spectra of both samples at both temperatures. The necessity of this minor component marked as X was confirmed by comparison of the χ^2 values and differential spectra. For instance, a comparison of two fits of the room temperature Mössbauer spectrum of olivine extracted from Seymchan using two and three quadrupole doublets showed that the χ^2 values were 1.208 (deviation of χ^2 was 9.5σ) and 1.106 (deviation of χ^2 was 4.8σ), respectively, and differential spectrum became more linear for the three doublets fit (Fig. 2b). The components of olivine Mössbauer spectra were related to the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites in the same way like the spectral components of olivine in ordinary chondrites.

The tendencies of temperature dependences of ΔE_Q for olivines in ordinary chondrites and extracted from pallasites are shown in Fig. 3. The values of ΔE_Q

Variations in quadrupole splitting of the ^{57}Fe

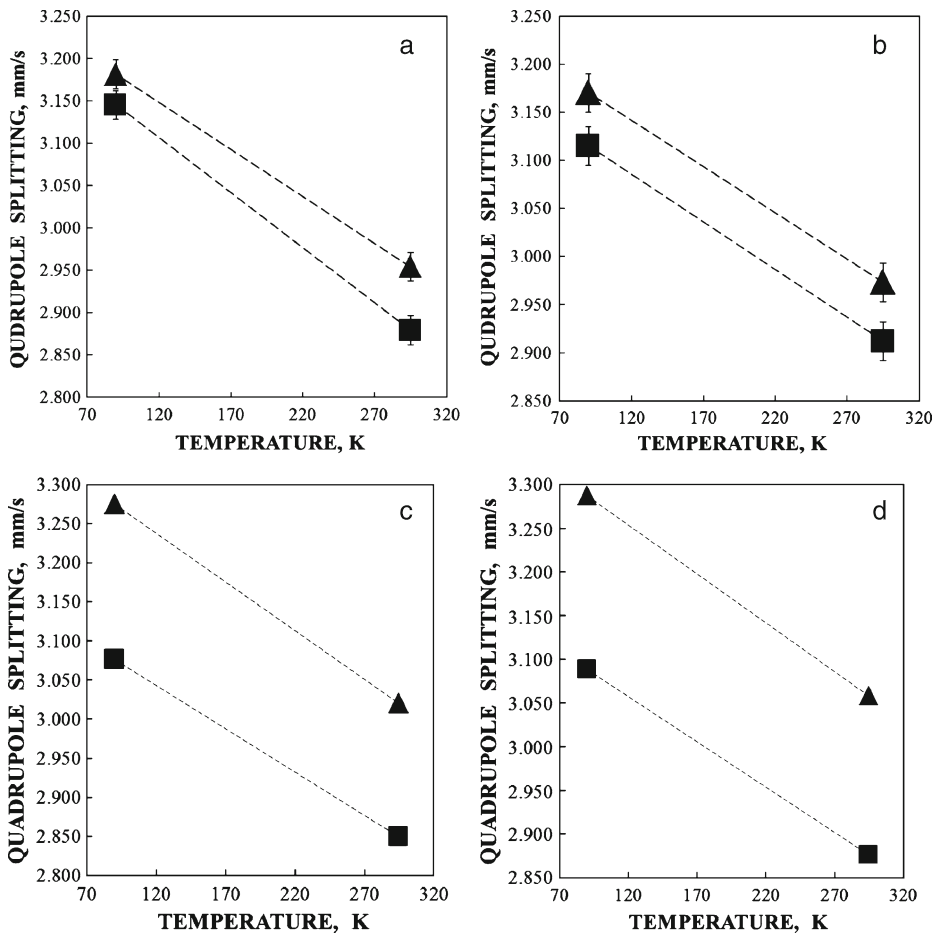


Fig. 3 Tendencies of quadrupole splitting temperature dependences for the ^{57}Fe in the M1 (▲) and M2 (■) sites in meteoritic olivines: Farmington L5 (a), Tsarev L5 (b), Omolon (c) and Seymchan (d)

for the ^{57}Fe in the both M1 and M2 sites in the studied olivines characterize the high spin ferrous iron. Therefore, an increase of the electric field gradient with temperature decrease may be related to the presence of the low-lying electron terms which produce the electric field gradient with opposite sign than the ground one. It was interesting that the difference between ΔE_Q values for the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines in Farmington L5 and Tsarev L5 chondrites was significantly less than that for the ^{57}Fe in the M1 and M2 sites of olivines extracted from Omolon and Seymchan pallasites. This finding indicates that Fe^{2+} microenvironment for the M1 and M2 sites of olivines in ordinary chondrites has less difference than that of olivines extracted from pallasites. Thus, the local environment in the M1 and M2 sites may vary in olivines with different origin.

4 Conclusion

A comparative study of olivines in two bulk ordinary chondrites and extracted from two pallasites using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution demonstrated differences of quadrupole splitting for the ^{57}Fe in both the M1 and M2 sites of studied olivines. These differences are related to the small variations in each site microenvironment probably due to different origin of each olivine.

Acknowledgements The authors wish to thank Dr. A.V. Chukin for XRD measurement (Ural Federal University, Ekaterinburg). This work was supported by the basic financing from the Ministry of Science and Education of Russian Federation. This work was supported in part by the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No. P1154).

References

1. Shinno, I.: *Phys. Chem. Miner.* **7**, 91 (1981)
2. Morozov, M., Brinkmann, C., Grodzicki, M., Lottermoser, W., Tippelt, G., Amthauer G., Kroll H.: *Hyperfine Interact.* **166**, 573 (2005)
3. Abdu, Y.A., Annersten H., Ericsson T., Hawthorne F.C.: *Hyperfine Interact.* **186**, 99 (2008)
4. Dyar, M.D., Sklute, E.C., Menzies, O.N., Bland, P.A., Lindsley, D., Glotch, T., Lane, M.D., Schaefer, M.W., Wopenka, B., Klima, R., Bishop, J.L., Hiroi, T., Pieters, C., Sunshine, J.: *Am. Mineral.* **94**, 883 (2009)
5. Verma, H.C., Rawat, A., Paliwal, B.S., Tripathi, R.P.: *Hyperfine Interact.* **142**, 643 (2002)
6. Gismelseed, A.M., Bashir, S., Worthing, M.A., Yousif, A.A., Elzain, M.E., Al-Rawas, A.D., Widatallah, H.M.: *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 255 (2005)
7. Grokhovsky, V.I., Oshtrakh, M.I., Petrova, E.V., Larionov, M.Yu., Uymina, K.A., Semionkin, V.A.: *Eur. J. Mineral.* **21**, 51 (2009)
8. Oshtrakh, M.I., Petrova, E.V., Grokhovsky, V.I., Semionkin, V.A.: *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 941 (2008)
9. Oshtrakh, M.I., Petrova, E.V., Grokhovsky, V.I., Semionkin, V.A.: *Hyperfine Interact.* **186**, 61 (2008)
10. Leroux, H., Doukhan, J.-C., Guyot, F.: *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 767 (1996)
11. Buseck, P.E., Mason, B., Wiik, H.B.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 1 (1966)
12. Sharygin, V.V., Kovyazin, S.V., Podgornykh, N.M.: XXXVII Lunar and Planetary Science Conference (abstract), no. 1235 (<ftp://ftp.lpi.usra.edu/pub/outgoing/lpsc2006/full804.pdf>) (2006)
13. van Niekerk, D., Greenwood, R.C., Franchi, I.A., Scott, E.R.D., Keil, K.: *Meteorit. Planet. Sci.* **42**(Suppl.), A154 (2007)
14. Semionkin, V.A., Oshtrakh, M.I., Milder, O.B., Novikov, E.G.: *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.* **74**, 416 (2010)
15. Oshtrakh, M.I., Semionkin, V.A.: *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2012). doi:[10.1016/j.saa.2012.03.020](https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.020)
16. Patrusheva, D.G., Oshtrakh, M.I., Petrova, E.V., Grokhovsky, V.I., Semionkin, V.A.: *Hyperfine Interact.* **197**, 295 (2010)

Study of visually different areas in the Chinga iron meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution

**M. I. Oshtrakh, M. V. Goryunov,
V. I. Grokhovsky, A. V. Chukin,
A. K. Shtoltz & V. A. Semionkin**

Hyperfine Interactions

ISSN 0304-3843

Hyperfine Interact

DOI 10.1007/s10751-012-0677-5



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media Dordrecht. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

Study of visually different areas in the Chinga iron meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution

M. I. Oshtrakh · M. V. Goryunov · V. I. Grokhovsky ·
A. V. Chukin · A. K. Shtoltz · V. A. Semionkin

© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract Visually different areas on the saw-cut surface of Chinga metal meteorite fragment were observed. Study of metal samples from these areas was carried out using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. The obtained differences in Mössbauer parameters may be related to the differences in the microstructural Fe–Ni phase composition.

Keywords Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution · X-ray diffraction · Chinga metal meteorite · Metal phases

1 Introduction

Iron–nickel alloys formed in the extraterrestrial conditions and found in meteorites demonstrate some features in comparison with terrestrial analogues prepared for industrial needs. This may be a result of very slow cooling of melt alloys during

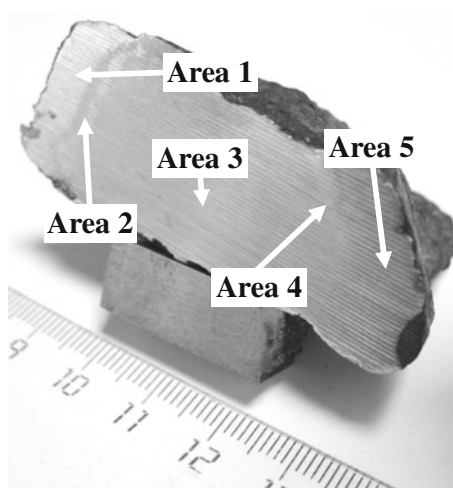
M. I. Oshtrakh (✉) · M. V. Goryunov · V. I. Grokhovsky · V. A. Semionkin
Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control,
Institute of Physics and Technology, Ural Federal University,
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation
e-mail: oshtrakh@mail.utnet.ru, oshtrakh@gmail.com

M. I. Oshtrakh · M. V. Goryunov · V. I. Grokhovsky · V. A. Semionkin
Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology,
Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

A. V. Chukin
Department of Theoretical Physics and Applied Mathematics, Institute of Physics
and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

A. K. Shtoltz
Department of Electrophysics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University,
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

Fig. 1 Different areas on the saw-cut surface of the Chinga fragment



millions years. Moreover, extraterrestrial metal may be shocked and reheated. These conditions lead to peculiarities in the Fe–Ni phase composition formation. Therefore, study of extraterrestrial Fe–Ni alloys is of interest for development of terrestrial analogues with new features.

Chinga iron meteorite (ataxite IVB) consists of Fe–Ni alloy with about 17 at.% of Ni and about 0.5 at.% of Co. Previous analysis of Chinga metal demonstrated complicated structure with various phases such as α -Fe(Ni, Co), α_2 -Fe(Ni, Co) and γ -Fe(Ni, Co) and complex Mössbauer spectrum measured with a high velocity resolution [1]. In the present study we analyze a fragment of Chinga meteorite which saw-cut surface showed several visually different areas using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution and X-ray diffraction (XRD).

2 Experimental

The saw-cut surface of the Chinga meteorite fragment demonstrated several visually different areas which we denoted as area 1 up to area 5 (Fig. 1). The nature of these areas was unknown. Metal samples from each area except area 4, which was a very thin, were prepared in the form of powder in the same conditions. These powders were used for XRD and Mössbauer measurements. Samples for Mössbauer spectroscopy had a thickness within the limit of thin absorber.

Chinga metal samples from these areas were studied by XRD using XRD-7000 powder diffractometer (Shimadzu) operated at 40 kV and 30 mA with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation in the 2θ range of 40–120°. For detailed X-ray line profile analysis, step-scan data (2θ step of 0.03° and counting time of 25 s) were recorded for these samples in the 2θ range of 40–120°. The full profile Rietveld analysis was carried out with structural refinement with χ^2 values in the range of 1.32–1.81 and Bragg factor in the range of 0.61–0.81. The saw-cut surface of the fragment of Chinga meteorite was examined by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersion spectroscopy (EDS) using Σ IGMA VP microscope (Carl Zeiss). Mössbauer spectra were measured in 4096 channels using an automated precision

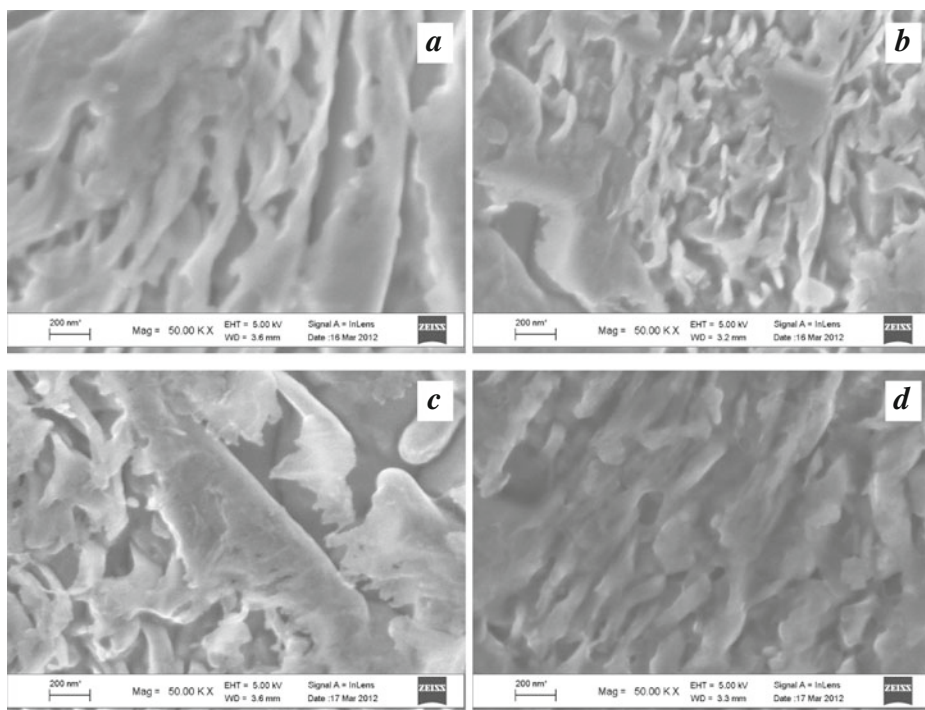


Fig. 2 Scanning electron microscopy images of Chinga metal areas 1 (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**) and 5 (**d**)

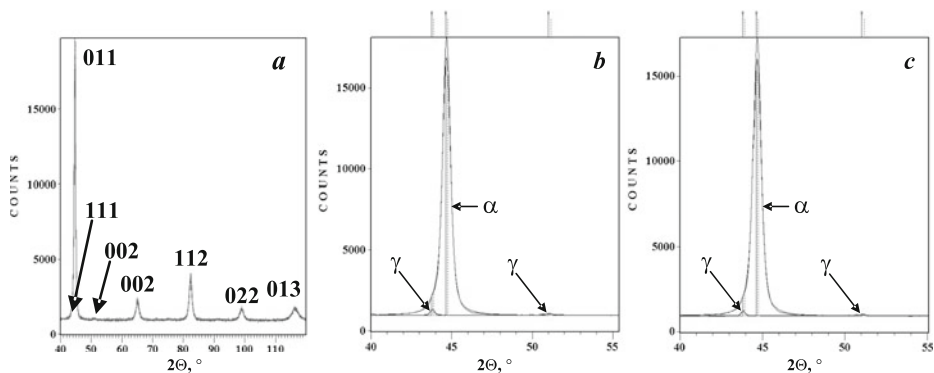


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the samples from areas 1, 2, 3 and 5 (**a**) and results of the full profile Rietveld analysis of the samples from area 1 (**b**) and area 3 (**c**). α and γ indicate α -Fe(Ni, Co) and γ -Fe(Ni, Co) phases, respectively

Mössbauer spectrometric system, built on the base of the SM-2201 spectrometer with a high velocity resolution. The detailed characteristics of equipment and the spectra fit are given elsewhere [2, 3].

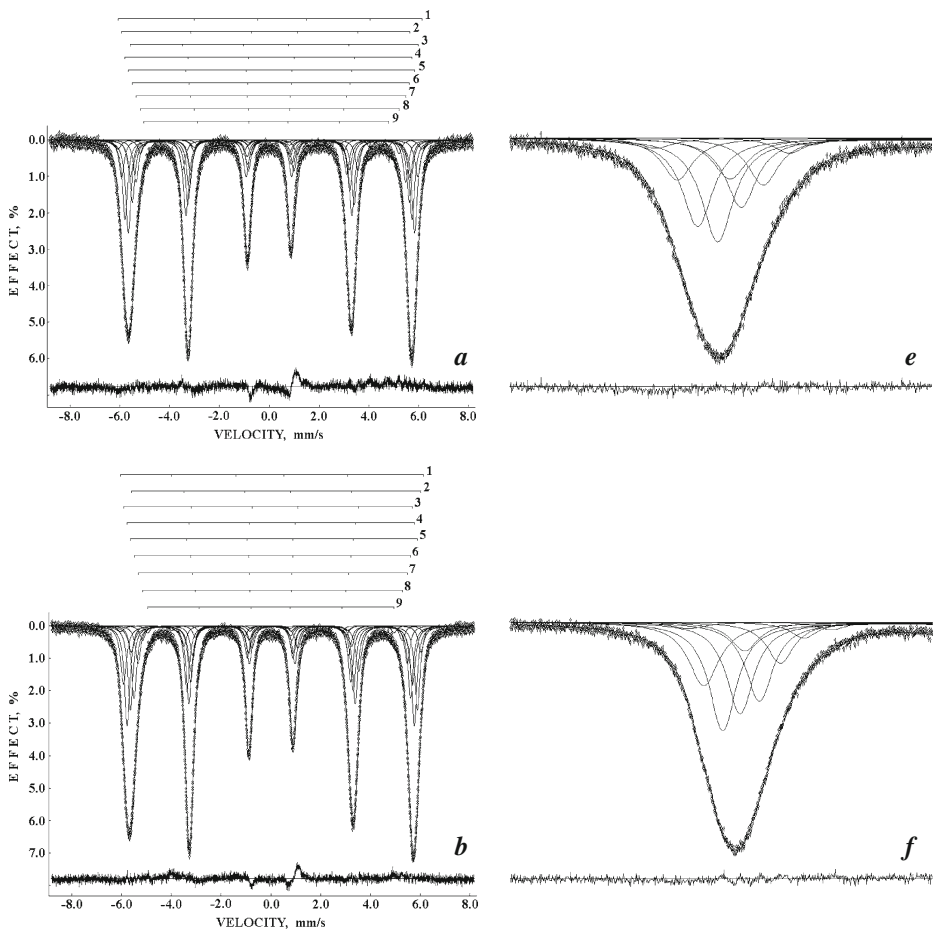


Fig. 4 Mössbauer spectra of Chinga metal from areas 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 5 (d) and the shape of the most positive velocity peak in the spectra of Chinga metal from areas 1 (e), 2 (f), 3 (g) and 5 (h). Indicated components are the result of the better fit. Differential spectra are shown below. T = 295 K, 4096 channels

3 Results and discussion

SEM images of areas 1, 2, 3 and 5 are shown in Fig. 2. These images were similar demonstrating complicated metal phase structure. However, it is possible to observe some variations in morphology and dimension of phase regions in different Chinga areas. EDS demonstrated that Ni concentration was in the range of ~ 17.5 – 18.0 at.% for all areas. XRD patterns of the samples from areas 1, 2, 3 and 5 are shown in Fig. 3a. It was coincidence of diffraction peaks for all areas. The unit cell parameters were the same within the errors for each area. The tetragonal distortion observed on the basis of the line width was related to the presence of martensite α_2 -Fe(Ni, Co) phase. However, the full profile Rietveld analysis showed small differences beyond

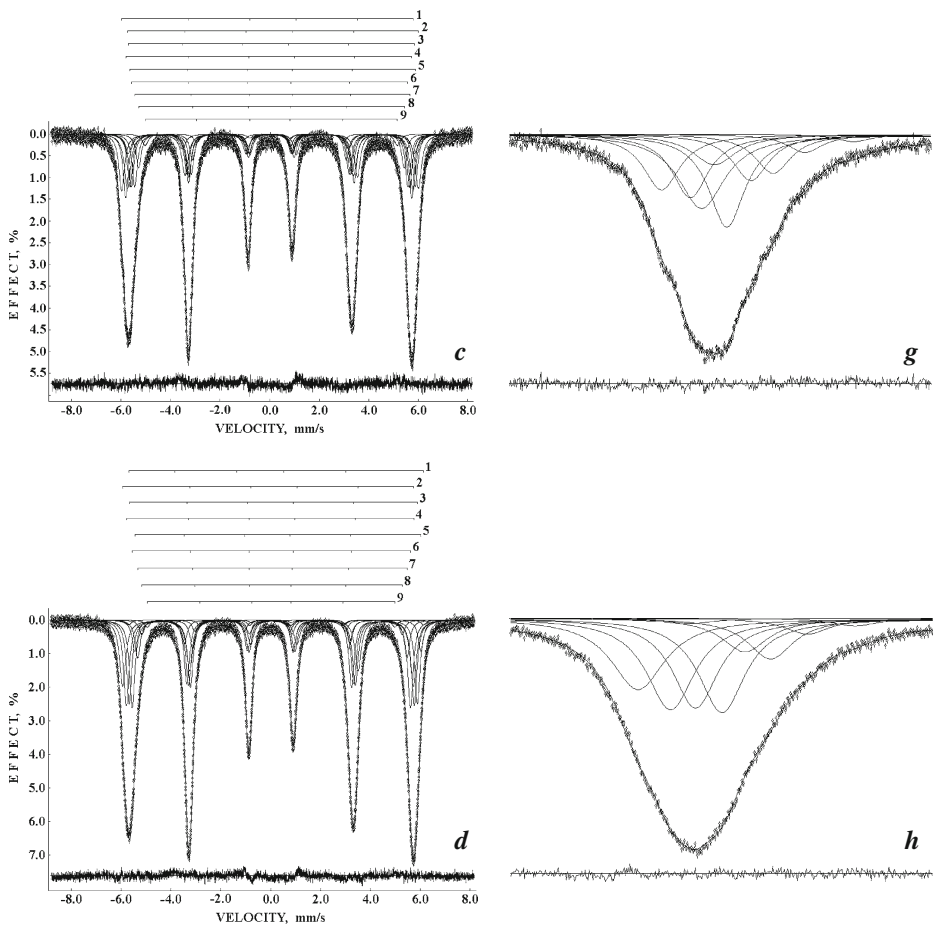


Fig. 4 (continued)

the error in the presence of γ -Fe(Ni, Co) phase in addition to α phase (see Fig. 3b, c) in studied areas: 2.6 % (1), 1.5 % (2), 1.8 % (3) and 2.3 % (5).

Mössbauer spectra of Chinga metal from areas 1, 2, 3 and 5 measured at room temperature in 4096 channels are shown in Fig. 4a–d. These spectra are asymmetric six-line patterns. To reach the better fit we used up to nine magnetic sextets because in the fits with less number of components differential spectra and statistical criterion χ^2 were not good. It was interesting to observe the differences in these spectra fit. Moreover, the shape of the first peak (at about -6.0 mm/s) in these spectra appeared to be slightly different, especially, for the metal from area 3 (see Fig. 4e–h).

Mössbauer parameters obtained for spectral components appeared to be different for different Chinga metal areas. It is clearly seen in comparison of the histograms for the spectral components obtained for Mössbauer spectra of Chinga metal areas 1, 2, 3 and 5 (see Fig. 5). This result showed the differences for Chinga metal areas

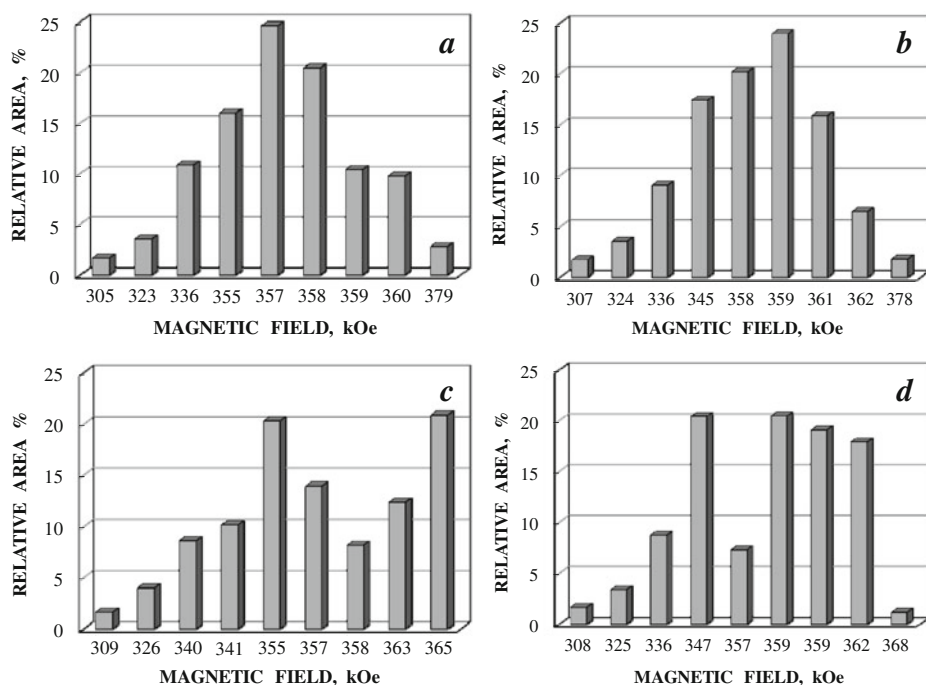


Fig. 5 Histograms of the relative areas of magnetic sextets obtained from the better fit of Mössbauer spectra of Chinga metal from areas 1 (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**) and 5 (**d**)

1, 2, 3 and 5. It is possible that there is variation of the Fe–Ni phase composition and local Ni concentration in metal local microstructures.

4 Conclusion

Study of visually different areas observed on the saw-cut surface of the Chinga metal fragment using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy was carried out. X-ray diffraction showed the presence of α –(Fe, Ni) and α_2 –(Fe, Ni) phases and small variation of the γ –(Fe, Ni) phase in studied Chinga metal areas. Mössbauer spectra demonstrated some differences in the spectral line shapes and results of the better fit using nine magnetic sextets. Differences in Mössbauer parameters for the spectral components may be related to the differences in the Fe–Ni phase composition and local Ni concentration in Chinga metal local microstructures. However, the nature of these areas difference is not clear yet and further investigations are required.

Acknowledgements This work was supported in part by the basic financing from the Ministry of Science and Education of Russian Federation and the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No 14.740.11.1006 and No. P1154).

References

1. Oshtrakh, M.I., Grokhovsky, V.I., Abramova, N.V., Semionkin, V.A., Milder, O.B.: Hyperfine Interact. **190**, 135 (2009)
2. Oshtrakh, M.I., Semionkin, V.A.: Spectrochim. Acta, A Mol. Biomol. Spectrosc. (2012). doi:[10.1016/j.saa.2012.03.020](https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.020)
3. Semionkin, V.A., Oshtrakh, M.I., Milder, O.B., Novikov, E.G.: Bull. Russ. Acad. Sci., Phys. **74**, 416 (2010)

THE STATIC AND DYNAMIC FRACTURE TOUGHNESS OF CHINGA ATAXITE.

V.I. Grokhovsky¹ and S.V. Gladkovsky^{1,2}. ¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation, ²Institute of Engineering Sciences of UB RAS, Ekaterinburg, 620219, Russian Federation. E-mail: grokh47@mail.ru.

Introduction: The dynamic strength of meteoroids plays a significant role in mutual impact action, interaction with atmosphere and planetary surface [1]. However, there are very little data about mechanical properties of meteoritic materials especially under dynamic loading. Dynamic compression tests were carried out for the MacAlpine Hills 88118 L5 ordinary chondrite only [2]. It was shown previously that the highest value of impact strength of 2210 kJ/m² was obtained for Chinga ataxite IVB [3]. In the present work we discuss the effect of temperature on both impact strength and fracture toughness of Chinga iron meteorite.

Experimental: Dynamic tests of meteoritic materials were performed using instrumented Tinius Olsen IT542 impact test machine at 300–77 K. Samples were prepared from one Chinga fragment. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using ZEISS ΣIGMA VP and TESCAN VEGA for fracture surface analyses of studied materials. The SEM pictures were quantitatively processed using image analysis system SIAMS 700.

Results and Discussion: Fe-Ni alloy in Chinga ataxite demonstrated complicated microstructure $\alpha + \alpha_2 + \gamma$ which is characterized by a number of tensile mechanical parameters at 300 K ($\sigma_{YS} = 825$ MPa; $\sigma_{TS} = 855$ MPa; $\delta = 11\%$, $\psi = 40\%$) along side with high resistance for brittle fracture for static ($K_C^* = 81.1$ MPa·m^{1/2}) and dynamic ($K_{CD} = 120.0$ MPa·m^{1/2}) loading conditions. The obtained parameters corresponded to those obtained for low-alloy mild steels. The effect of significant decrease in the values of meteorite material impact strength was found in the temperature range of -20 – -40°C. It was shown that decreasing of the test temperature accompanied by the KCV values of impact strength decreasing of about 3 times while dynamic fracture toughness parameters (J_{ID} and K_{CD}) were not changed in fact. Further tests at lower temperatures indicated that Chinga metal ductile properties were unchanged. Fracture surface analysis performed at different scales demonstrated the crack growth mechanisms of meteoritic material at the static and dynamic loading. Mechanism of ductile (dimple) high-energy fracture was predominated in the crack growth zone at the static fracture toughness tests. Specimen fracture surface became more heterogeneous with decrease of average dimple size and increase of the volume fraction of brittle (quasi-cleavage) sites at both static and dynamic loading conditions at the test temperature decrease down to 77 K.

Acknowledgements: This work was supported in part by RFBR No 10-05-96047-r-ural-a and the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No. P1154 & No. 14.740.11.1006).

References: [1] Popova O.P. and Nemtchinov I.V. 2005. In: Catastrophic Impact of Cosmic Bodies. Eds. Adushkin V.V. and Nemtchinov I.V. Moscow, Akademkniga, pp. 92-117 (In Russian). [2] Grokhovsky V.I. and Gladkovsky S.V. 2010. *Meteoritics & Planetary Science* 45:A69. [3] Kimberley J. and Rames K.T. 2011. *Meteoritics & Planetary Science* 46:1653–1669.

EVALUATION OF THE TEMPERATURE OF CATION EQUILIBRIUM DISTRIBUTION IN METEORITIC OLIVINES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION: THE EFFECT OF TEMPERATURE OF SPECTRA MEASUREMENT

M.I. Oshtrakh^{1,2}, E.V. Petrova¹, V.I. Grokhovsky^{1,2} and V.A. Semionkin^{1,2}. ¹Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and ²Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation. E-Mail: oshtrakh@mail.utnet.ru

Introduction: Olivine ($\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ is a mineral group widely distributed in stony-iron and stony meteorites. The olivine crystal structure demonstrates the presence of two crystallographically non-equivalent six-fold octahedral sites for Fe^{2+} and Mg^{2+} denoted as M1 and M2. These sites in olivine are occupied by Fe^{2+} and Mg^{2+} ions in different ways. The knowledge of both cations occupations of the M1 and M2 sites is useful for evaluation of the temperature of equilibrium cations distribution (T_{eq}) and thermal meteorite history. It was recently shown that Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution allowed us to investigate meteorites much better than usual Mössbauer spectroscopy [1, 2]. In this work we consider evaluation of T_{eq} in various meteoritic olivines using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution.

Experimental: Mössbauer spectra of olivine samples extracted from Omolon and Seymchan main group pallasites and bulk samples of ordinary chondrites Farmington L5 and Tzarev L5 in the form of powder were measured using Mössbauer spectrometric system with a high velocity resolution [3, 4] at 295 and 90 K.

Results and discussion: Mössbauer spectral components related to ^{57}Fe in crystallographically non-equivalent sites M1 and M2 in olivines were determined for all samples and their Mössbauer hyperfine parameters and relative areas of components were evaluated. It was found some differences in the tendencies of temperature dependence of spectral parameters and small variations of ^{57}Fe quadrupole splitting in both M1 and M2 sites of olivines in bulk ordinary chondrites and olivines extracted from pallasites. It was found that the tendencies of temperature dependence of isomer shift for the ^{57}Fe in both M1 and M2 sites of all studied olivines crossed between 295 and 90 K. This fact means different Debye temperature (Θ_D) for the ^{57}Fe in both M1 and M2 sites of studied olivines, i.e. different ^{57}Fe dynamics. On the basis of approach described earlier [1] we evaluated T_{eq} for studied olivines at 295 and 90 K. For instance, calculated values for Omolon were 743 and 997 K for measurements at 295 and 90 K, respectively. Taking into account different Θ_D for the M1 and M2 sites, the data obtained at 90 K should be considered as more reliable due to decrease of the ^{57}Fe dynamic differences.

Acknowledgment: This work was supported in part by the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contract No. P1154).

References: [1] M. I. Oshtrakh 2008. *Meteoritics & Planetary Sci.* 43:941–958. [2] V. I. Grokhovsky et al., 2009. *Eur. J. Mineral.* 21:51–63. [3] V. A. Semionkin et al., 2010. *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 74:416–420. [4] M. I. Oshtrakh and V. A. Semionkin, 2012. *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Bio-molec. Spectroscopy*, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

NON-EQUIVALENT MICROENVIRONMENTS OF THE ^{57}Fe IN EACH M1, M2 AND M3 SITES OF SCHREIBERSITE EXTRACTED FROM SIKHOTE-ALIN IRON METEORITE

M.I. Oshtrakh^{1,2}, M.Yu. Larionov^{1,2}, V.I. Grokhovsky^{1,2} and V.A. Semionkin^{1,2}. ¹Department of Physical Techniques and Devices for Quality Control and ²Department of Experimental Physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation. E-Mail: oshtrakh@mail.utnet.ru

Introduction: Schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ is macro inclusion in $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni,Co})$ matrix of iron meteorites. The crystal structure of schreibersite demonstrates tetragonal space group *I4* with three crystallographically different sites for Fe and Ni denoted as M1, M2 and M3. These sites are occupied differently by Fe and Ni for various schreibersites. Earlier Mössbauer study of schreibersite from Bocaiuva iron meteorite demonstrated complicated structure which was fitted with six magnetic sextets two pairs of which were related to each site [1]. Further application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution for study of schreibersite extracted from Sikhote-Alin iron meteorite showed complicated spectra also [2]. However, six sextets were not enough for the better fit. This fact indicated that the ^{57}Fe in the M1, M2 and M3 sites may have different microenvironments.

Experimental: Mössbauer spectra of schreibersite extracted from Sikhote-Alin iron meteorite in the form of powder was measured using Mössbauer spectrometric system with a high velocity resolution [3, 4] at 295 and 90 K and presented in 2048 channels.

Results and discussion: Mössbauer spectra of schreibersite measured at 295 and 90 K were better fitted using nine sextets. This fit showed significantly better quality than that using six sextets. To understand this result we evaluated possible distribution of Fe and Ni occupations of the M1, M2 and M3 sites within the sphere of 2.7 Å around each site. The obtained distributions demonstrated that each site had non-equivalent microenvironments related to different Ni occupation of the M1, M2 or M3 sites. It is possible that the number of various microenvironments may be different for the M1, M2 and M3 sites. Basing on this results it was possible to relate different numbers of sextets obtained by the better fit of schreibersite Mössbauer spectra to the ^{57}Fe in the M1, M2 and M3 sites. However, further studies are required for better clarification. The result of the study of Fe and Ni distribution between the different sites of schreibersite may be useful for understanding of schreibersite formation in different iron meteorites.

Acknowledgment: This work was supported in part by the Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contracts No. P1154 and No. 14.740.11.1006).

References: [1] R. B. Scorzelli and J. Danon, 1986. *Meteoritics*, 21:509. [2] M. I. Oshtrakh et al., 2011. *J. Mol. Struct.*, 993: 38–42. [3] V. A. Semionkin et al., 2010. *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 74:416–420. [4] M. I. Oshtrakh and V. A. Semionkin, 2012. *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*, DOI: 10.1016/j.saa.2012.03.020.

STUDY OF SCHLIEREN BANDS IN THE ATAXITES USING EBSD METHOD

K.A. Badekha^{1,2}, V.I. Grokhovsky¹, G.A. Yakovlev¹. ¹ Ural Federal University, Mira str., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia. ² Vernadsky Institute of Geochemistry, Kosigina str., 19, Moscow, 119991, Russia. E-mail: ksenia_uimina@mail.ru

Introduction: Schlieren effect in the ataxites was known for a long time. Buchwald [1] supposed that this effect caused by the phase transformation $\gamma \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha + \gamma$. Formation of plessite structure in ataxites was explained by Goldstain et al [2]. However, the origin of the Schlieren bands is not clear yet. Nevertheless, our previous study of Chinga ataxite demonstrated that the origin of the Schlieren bands may be related to the different light reflection by the products of martensitic transformation [3]. Therefore, in this work we present further results of the study of the Schlieren bands in a number of ataxites using EBSD method.

Experimental: Individual fragments of IVB ataxites Hoba, Iquique, Cape of Good Hope, Gebel Kamil, Chinga and monocrystalline hardened steel were studied using optical microscopy, SPM and SEM with EBSD and EDS units. Analysis of pole figures was performed using CaRINE Crystallography 3.1 software.

Results and discussion: Plessite structure in the Schlieren bands of all ataxites consisted of submicron irregular mixture of bcc (80-90 %) and fcc (20-10 %) phases. Each ataxite demonstrated a set of three main bcc orientations which retained in the neighboring Schlieren bands while the dominant bcc orientation in these bands was different. The dominant bcc orientations in the Schlieren bands coincided with the orientation of kamacite spindles. Therefore, the Schlieren bands were drawn out along the Widmansstätten direction. We observed also parallel microbands of one-grain wide with a period of 300-600 μm in Hoba and Iquique which were perpendicular to the Schlieren bands. The orientation of fcc phase in all ataxites was the same in both Schlieren bands and near the spindles. The set of bcc orientations and the fcc orientation were also observed in zones of selective sheen in monocrystalline hardened steel that indicated the presence of lath martensite [4]. Therefore, the origin of the Schlieren bands in ataxites may be supposed to be the shift of bcc crystal grains during martensitic transformation with forming the lath martensite.

Acknowledgments: This work was supported in part by the Federal Grant-in-Aid Program "Human Capital for Science and Education in Innovative Russia" (Governmental Contracts No. P1154 and No. 14.740.11.1006).

References: [1] Buchwald, V.F. *Meteoritics*. 1981. 16:298-299. [2] Goldstein, J.I., Michael, J.R. 2006. *Meteoritics and Planet. Sci.* 41:553-570. [3] V. I. Grokhovsky et al. *Meteoritics and Planet. Sci.* 2008. 43:A50. [4] Yu.V. Khlebnikova, V.M. Schastlivtsev, D.P. Rodionov. 1997. *Physics of Metals and Metallography*. 83:640-646

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги выполненной работы по 6 этапу, можно сделать следующие выводы:

1. Комплексом микроскопических методов (оптическая и растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ) выявлены особенности незавершенной реакции рекристаллизации камасита в земных условиях. Предложена модель изменения структуры железных метеоритов при низкой гомологической температуре как результат диффузионно-индуцированной миграцией границ зерен и зернограничного эффекта Киркендала.
2. В результате работы полевого отряда Метеоритной экспедиции УрФУ, состоящего из сотрудников и студентов университета, в Магаданской области собрано 17 фрагментов уникального метеорита Сеймчан, представляющего собой переходный класс между палласитами и октаэдритами.
3. Впервые комплексом микроскопических методов (оптическая и растровая электронная микроскопия с EDS и EBSD) установлена природа макро- и микро- полос селективного отражения в высоконикелевых атакситах Чинге, Cape of Good Hope и Iquique. Ориентационные соотношения камасита и тэнита позволяют считать, что эти полосы сформировались в результате мартенситного превращения.

Выявленные особенности структурных превращений при низких гомологических температурах в земных условиях, успешная работа полевого отряда по сбору вещества уникального метеорита Сеймчан, установление природы полос селективного отражения в атакситах носят междисциплинарный фундаментальный характер. Таким образом, результаты, полученные в ходе выполнения шестого этапа настоящего

проекта, свидетельствуют о способности научно-исследовательского коллектива успешно проводить работы НИР.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Желнин С.Г., Пляшкевич А.А., Пляшкевич Л.Н., Сандомирская С.М. Железный метеорит Алискерово // Метеоритика. 1980. 39. Р. 54-63.
2. Павлов Г.Ф., Пляшкевич А.А., Савва Н.Е., Бохордоев В.Я. Эволюция космического вещества в земных условиях (на примере железного метеорита Билибино) // Метеоритика. 1985. 44. Р. 46-51.
3. den Broeder F.J.A. Diffusion-induced grain boundary migration and recrystallization, exemplified by the system Cu-Zn // Thin Solid Films. 1985. 124. Р. 135-148.
4. Grokhovsky V.I., Axon H.J. Discontinuous precipitation reactions in α and γ phases of meteoritic metal // Journal of Materials Science Letters. 1982. 1. Р. 485-488.
5. Buchwald, V.F., Handbook of Iron Meteorites. University of California Press. Berkley, CA. 1975.